



**Patrícia Vanessa Palma da Silva**

Licenciada em Ciências de Engenharia Química e Bioquímica

## **Síntese e Caracterização de MOFs – *Metal Organic Frameworks***

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Ana Margarida Sousa Dias Martins,  
Centro de Química Estrutural, IST–UTL

Co-orientador: Inês Alexandra Morgado do Nascimento  
Matos, Catálise, FCT – UNL

Júri:

Presidente: Prof. Doutor Rui Manuel Freitas Oliveira

Arguente: Prof. Doutora Isabel Maria de Figueiredo Ligeiro da  
Fonseca

## **Síntese e Caracterização de MOFs – *Metal Organic Frameworks***

Copyright © Patrícia Vanessa Palma da Silva, da FCT/ UNL e da UNL.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa tem o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

A presente Dissertação teve a  
duração de 9 meses  
no Instituto Superior Técnico, da  
Universidade Técnica de Lisboa,  
no Grupo de Química  
Organometálica e Catálise  
Homogénea do Centro de Química  
Estrutural, supervisionado pela  
Professora Ana Margarida Martins.

*Dedico este trabalho à minha amada família, em especial aos meus pais Francisco e Helena, ao meu amado João, e à minha irmã Andreia.*

*“A mais bela experiência que podemos sentir é o Mistério. Ele é a fonte de toda a Arte e Ciência”*

*Albert Einstein*

## Agradecimentos

Começo por agradecer à Professora Isabel Maria de Figueiredo da Fonseca, por me ter encaminhado para a realização deste estágio no IST, que já era uma vontade minha desde há muito. Sem a sua eterna simpatia e atenção com os alunos que tutoria, não teria sido encaminhada para esta grande oportunidade. O meu grande obrigado à Professora Ana Margarida Martins (a minha querida Professora “Guigas”), por me ter ajudado e esclarecido prontamente todas as dúvidas, por me ter encaminhado neste mundo fantástico e complexo da síntese química, por me ter orientado durante todo este processo que foi o estar numa nova “casa”, e trabalhar de forma independente num laboratório que se tornou para mim, muito especial. Agradeço à Inês Matos por estar presente como minha Co - Orientadora, e por me ter ajudado sempre que necessitei. A minha querida Maria Augusta Antunes, que me recebeu de braços abertos no laboratório, que me encaminhou, que me orientou, que me ajudou, que foi minha confidente durante todo este processo. Sem a sua paciência, o trabalho experimental teria sido, sem dúvida, muito diferente. Aos meus companheiros de laboratório Clara, Cláudia, Patrícia, Sónia, Suresh e Li Dong pela sua companhia e pelos seus sorrisos. Um Obrigado especial ao Luís Alves pela sua simpatia e preciosa ajuda nas caracterizações por Raios – X de cristal único dos compostos, e à Vânia André e Auguste Fernandes pela ajuda prestada na caracterização por Raios – X de pós. À Doutora Teresa Nunes pela ajuda prestada na caracterização por RMN de Sólidos, e ao Tiago pela simpatia com que sempre me recebeu no laboratório de Espectroscopia de IV.

Agradeço a toda a minha querida família que eu amo e que me dá as forças que necessito para enfrentar todos os obstáculos. Em especial à minha querida irmã Andreia, e aos meus queridos e amados pais, Francisco e Helena, que me tornaram na pessoa que hoje sou, pelos quais sinto um enorme orgulho e carinho, e a quem devo tudo aquilo que sou e tenho.

A ti João, por seres o meu pilar, a pessoa que caminha ao meu lado há tantos anos, que suporta comigo todos os momentos bons e menos bons, agradeço o teu companheirismo, amizade, paciência, boa disposição e claro, o teu amor.

A todos os meus colegas e amigos de faculdade, que enriqueceram o meu saber, que encheram os meus dias de boa disposição, que me ofereceram a sua amizade. Em especial, um grande obrigado às minhas amigas Raquel, Ana Lúcia Rodrigues, Sónia, Ricardo, Mário, Alexandra, Andreia, e Joana.

Por fim, quero deixar um agradecimento a todos aqueles que contribuíram de alguma forma para me fazer crescer enquanto pessoa e profissional que sou hoje.



## Resumo

A presente Dissertação teve como objectivo a síntese e caracterização de alguns tipos de MOFs – *Metal Organic Frameworks*.

Os MOFs são compostos sólidos híbridos porosos, derivados dos zeólitos, que resultam da reacção entre espécies orgânicas e inorgânicas, que origina uma rede (*framework*) tridimensional porosa que contém ambas as espécies, coordenadas por fortes ligações.

A principal diferença entre zeólitos e MOFs reside na sua estrutura. Ambos desempenham importante actividade catalítica, no entanto, as estruturas porosas tridimensionais dos MOFs possibilitam importantes aplicações na área da adsorção e armazenagem de gases.

As espécies inorgânicas utilizadas no presente trabalho foram os metais de Cádmio, Zinco, Cobalto, Crómio e Ferro; enquanto que as espécies orgânicas coordenadas com estes foram ligandos de ácidos benzénicos com aminas, e o pirazolilo benzeno.

Foram sintetizados compostos de Cádmio (II) e Zinco (II), com ligandos de bipyridina coordenados com os ácidos 1,4 – Benzenodicarboxílico e 1,2,4,5 – Benzenotetracarboxílico; e compostos de Cobalto (II), Crómio (II) e Ferro (II), com o ligando 1,4 – Bis(4'-Pirazolilo)Benzeno e  $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2](\text{COO})_3$ .

A caracterização dos compostos foi efectuada recorrendo a várias técnicas, nomeadamente, análise elementar, ressonância magnética nuclear de líquidos e sólidos, difracção de raios-X de pó e de cristal único, e espectroscopia de Infravermelho.





## Abstract

The aim of these experimental work was the synthesis and characterization of some types of MOFs - Metal Organic Frameworks.

The MOFs are hybrids porous solid compounds, which result from the reaction between organic and inorganic species, giving rise to a network (framework) where both species are linked by strong covalent bonds.

The main difference between Zeolites and MOFs lies in its structure. Both play an important catalytic activity, however, the three-dimensional porous structures of MOFs enables important applications in the field of gas adsorption and storage.

The inorganic species used in this work were the metals cadmium, zinc, cobalt, chromium and iron, coordinated with ligands such acids with amines benzene, and the benzene pyrazolyl.

The compounds synthesized were Cadmium (II) and Zinc (II) with bipyridine ligands coordinated with 1,4-benzenedicarboxylic acids and 1,2,4,5 - benzenetetracarboxylic, and compounds of Cobalt (II), Chromium (II) and Iron (II), with the ligand 1,4 - bis (4'-pyrazolyl) Benzene and  $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2](\text{COO})_3$ .

The characterization of the compounds was carried out using various techniques, including, elemental analysis, nuclear magnetic resonance in solution and in the solid state, X-Ray diffraction of powders and single crystals, and infrared spectroscopy.



## Índice

Agradecimentos.....	V
Resumo .....	vii
Abstract .....	ix
Índice .....	xi
Índice de Figuras .....	xv
Índice de Tabelas .....	xvii
Índice de Equações .....	xix
Simbologia e Notações .....	xxi
 CAPÍTULO 1 - Introdução.....	 1
1. Introdução .....	2
1.1. Uma abordagem histórica: Zeólitos – Características e Síntese .....	2
1.2. Definição de MOFs – Metal Organic Frameworks.....	3
1.3. Zeólitos versus MOFs – Generalidades .....	4
1.4. MOFs – Síntese, Abordagens e Propriedades.....	5
1.4.1. Síntese .....	5
1.4.1.1. O primeiro problema – A previsão da estrutura da rede .....	6
1.4.1.2. Abordagem ao Primeiro Problema .....	8
i) Utilização de ligandos rígidos.....	8
ii) Exploração de modelos de coordenação mais utilizados .....	8
iii) Efeito do anião.....	9
iv) Relações ROP- “Ring opening polymerisation” .....	9
1.4.1.3. O segundo problema – A Interpenetração .....	9
i) Utilização de ligandos volumosos .....	10
ii) Efeito da concentração.....	10
1.4.2. Propriedades .....	11
1.4.2.1. Estrutura Molecular .....	11
1.4.2.2. Estabilidade Estrutural, Adsorção e troca iónica de líquidos e vapores .....	13
1.4.2.3. Quiralidade .....	14
1.4.2.4. Solubilidade e Troca Iónica .....	14
1.4.2.5. Catálise.....	14
1.5. Ligandos utilizados .....	15
1.5.1. Ligandos de Bpiridinas com ácidos carboxílicos (Policarboxilatos) .....	15
1.5.2. Ligandos de Pirazolilo(Benzeno) (H <sub>2</sub> BPB) .....	16
1.6. Caracterização.....	17
1.6.1. Espectroscopia de IV.....	17
1.6.2. RMN.....	18
1.6.3. Raios – X .....	19

CAPÍTULO 2 – MOFs de Cobalto (II), Ferro (II) e Crómio (II) com os ligandos 1,4 – Bis(4'-Pirazolilo)Benzeno e  $(\text{CHOO})_3[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]$ .....23

1. Introdução .....	24
2. Síntese dos MOFs de Cádmio (II) e Zinco (II) .....	25
2.1. Materiais.....	25
2.2. Método Experimental .....	28
2.2.1. Preparação dos compostos de partida $\text{M}(\text{bpy})(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ( $\text{M} = \text{Zn}^{\text{II}}/\text{Cd}^{\text{II}}$ ) .....	28
2.2.2. Síntese dos compostos de Zinco (II) e Cádmio (II) .....	28
2.2.3. Resultados e Discussão .....	30
2.2.3.1. Caracterização dos compostos de partida $\text{M}(2,2'\text{-bipy})(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ( $\text{M} = \text{Zn}^{\text{II}}/\text{Cd}^{\text{II}}$ ).....	30
2.2.3.2. Análise Elemental .....	30
2.2.3.3. Espectroscopia de Infravermelho .....	30
2.2.4. Caracterização dos MOFs (1), (2), (3) e (4) .....	32
2.2.4.1. Testes de Solubilidade .....	32
2.2.4.2. Análise Elemental .....	33
2.2.4.3. Espectroscopia de Infravermelho .....	34
i) Composto <b>(1)</b> - $[\text{Zn}^{\text{II}}(2,2'\text{-bipy})(\text{bdc})(\text{H}_2\text{O})]_n$ .....	34
ii) Composto <b>(2)</b> - $\text{Zn}^{\text{II}}(2,2'\text{-bipy})(\text{btec})_{1/2}(\text{H}_2\text{O})_n$ .....	35
iii) Composto <b>(3)</b> - $[\text{Cd}^{\text{II}}(2,2'\text{-bipy})(\text{bdc})(\text{H}_2\text{O})]_n$ .....	36
iv) Composto <b>(4)</b> - $[\text{Cd}^{\text{II}}(2,2'\text{-bipy})(\text{btec})_{1/2}(\text{H}_2\text{O})]_n$ .....	37
2.2.4.4. Espectroscopia RMN de sólidos .....	38
2.2.4.5. Difracção de Raios – X de pós dos compostos (1), (2), (3) e (4).....	40
2.2.4.6. Difracção de Raios–X de cristal único do composto (1) .....	40
2.2.4.7. Difracção de Raios – X de Pós .....	43
3. Conclusão dos Resultados .....	46

CAPÍTULO 3 – MOFs de Cobalto (II), Ferro (II) e Crómio (II) com os ligandos 1,4 – Bis(4'-Pirazolilo)Benzeno e  $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2](\text{COO})_3$ .....49

1. Introdução .....	50
2. Síntese dos MOFs de Cobalto (II), Ferro (II) e Crómio (II) com o ligando de 1,4 – Bis(4'-pirazolilo)benzeno .....	51
2.1. Materiais e Técnicas .....	51
2.2. Método Experimental.....	52
2.2.1. Preparação do Ligando 1,4 – Bis(4' - pirazolilo)benzeno ( $\text{H}_2\text{BPB}$ ) [13] .....	52
i) <i>Abordagem 1:</i> Testes de Solubilidade .....	53
ii) <i>Abordagem 2:</i> Purificação do Ligando $\text{H}_2\text{BPB}$ .....	53
2.2.2. Síntese dos compostos (5) [13], (6) e (7).....	54
2.2.3. Síntese dos MOFs de Cobalto (II) e Ferro (II) com o ligando $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2](\text{COO})_3$ .....	55
2.2.3.1. Preparação do composto de partida $\text{NaCHOO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .....	55
2.2.3.2. Síntese dos Compostos (8) [6] e (9) .....	55
2.3. Resultados e Discussão .....	55

2.3.1.	Caracterização do ligando H <sub>2</sub> BPB.....	55
2.3.1.1.	Análise Elementar .....	55
2.3.1.2.	Espectroscopia RMN de Líquidos .....	56
2.3.2.	Caracterização do composto de Cobalto com H <sub>2</sub> BPB .....	57
2.3.2.1.	Difracção Raios – X de cristal único para o composto (5) [Co <sup>II</sup> (BPB).3DMF].	57
3.	Conclusão dos Resultados .....	62
CAPÍTULO 4 - Conclusões gerais e Perspectivas de Trabalho Futuro.....		65
CAPÍTULO 5 - Bibliografia.....		69



## Índice de Figuras

Figura 1 - Princípio de formação de estruturas poliméricas [10] .....	7
Figura 2 - Exemplos de ligandos rígidos mais utilizados na síntese: Aromáticos policarboxílicos, bipiridinas e poliazaheterociclos (imidazóis, triazóis, pirimidinas, pirazinas) [10].....	8
Figura 3 - Interpenetração de duas camadas de cavidades de redes como o $M(CN)_2$ ( $M = Cd, Zn$ ) .....	10
Figura 4 - Topologia de alguns polímeros de coordenação [7].....	12
Figura 5 - Modos de coordenação de alguns grupos dicarboxilatos [7] .....	16
Figura 6 - Ligando 1,4 - Bis(4' - pirazolil)Benzeno .....	17
Figura 7 - Espectro Electromagnético.....	18
Figura 8 - Representação do Plano cristalográfico (111).. .....	19
Figura 9 - Lei de Bragg.....	20
Figura 10 - Aparelho de Análise Elementar PerkinElmer PE 2400 Series II .....	25
Figura 11 - Espectrofotómetro FTIR Bruker Vertex 700 .....	25
Figura 12 - Espectrofotómetro Rucker AMSL 300 P .....	26
Figura 13 - Difractor de Raios - X de cristal único Bruker AXS-KAPPA APEX II .....	27
Figura 14 - Pormenor do difractor de raio – X de cristal único Bruker AXS-KAPPA APEX II, utilizado no caracterização dos compostos. ....	27
Figura 15 - Difractor de raio – X de pós Bruker D8 ADVANCE .....	27
Figura 16 - Espectro de Infravermelho para o composto de partida $ZnII(2,2'-bipy)(NO_3)_2 \cdot H_2O$ . 31	
Figura 17 - Espectro de Infravermelho para o composto de partida $CdII(2,2'-bipy)(NO_3)_2 \cdot H_2O$ 31	
Figura 18 - Espectro de IV referente à primeira síntese do composto (1). ....	34
Figura 19 - Espectro de IV referente à segunda síntese do composto (1) .....	35
Figura 20 - Espectro de IV referente à primeira síntese do composto (2) .....	35
Figura 21 - Espectro de IV referente à primeira síntese do composto (3) .....	36
Figura 22 - Espectro de IV referente à segunda síntese do composto (3) .....	36
Figura 23 - Espectro de IV referente à primeira síntese do composto (4) .....	37
Figura 24 - Espectro de IV referente à segunda síntese do composto (4) .....	37
Figura 25 - Espectro de RMN para o composto (2) .....	38
Figura 26 - Espectro de RMN para o composto (3) .....	38
Figura 27 - Espectro de RMN para o composto (4) .....	39
Figura 28 - Espectro de RMN de sólidos, comparativos para os compostos (2), (3) e (4).....	39
Figura 29 - Fotografia por microscopia electrónica, do cristal obtido para o composto (1) .....	40
Figura 30 - Estrutura representativa do cristal obtido para o composto (1).....	41
Figura 31 - Estrutura empacotada representativa do cristal obtido para o composto (1) .....	41
Figura 32 - Difractogramas obtidos para o composto (1). ....	44
Figura 33 - Estrutura do composto (1) .....	47
Figura 34 - Espectrofotómetro Rucker Avance II+ 300 .....	51

Figura 35 - Formação do ligando H <sub>2</sub> BPB: a) Complexo de Vilsmeier, DMF, 70 °C, 18h; b) Hidrato de Hidrazina, EtOH, refluxo, 3h.....	52
Figura 36 - Pormenor da ampola selada, contendo a solução de Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub> BPB .....	54
Figura 37- Espectro de RMN <sup>1</sup> H para o Ligando H <sub>2</sub> BPB .....	56
Figura 38 - Espectro de RMN <sup>1</sup> H para o Ligando H <sub>2</sub> BPB .....	57
Figura 39 - Fotografia por microscopia electrónica, do cristal obtido de [Co <sup>II</sup> (BPB).3DMF].....	58
Figura 40 - Estrutura representativa do cristal obtido de [Co <sup>II</sup> (BPB).3DMF].....	58
Figura 41 - Estrutura empacotada representativa do cristal obtido de [Co <sup>II</sup> (BPB).3DMF].....	59
Figura 42 - Estrutura em empacotamento do composto (5). .....	63



## Índice de Tabelas

Tabela 1 - Quantidades obtidas e rendimento da reacção para os compostos de Zn(2,2'-bipy)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O e Cd(2,2'-bipy)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O .....	28
Tabela 2- Quantidades obtidas de (1), (2), (3) e (4) .....	29
Tabela 3 – Tempo de aparecimento de cristais para cada um dos compostos. ....	29
Tabela 4 - Resultados de Análise Elementar obtidos para o ZnII(2,2'-bipy)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O e CdII(2,2'-bipy)(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O .....	30
Tabela 5 - Testes de Solubilidade efectuados nos compostos <b>(1)</b> , <b>(2)</b> , <b>(3)</b> e <b>(4)</b> .....	32
Tabela 6 - Análise Elementar efectuada nas sínteses dos compostos (1), (2), (3) e (4) .....	33
Tabela 7 - Resultados obtidos na caracterização por Raio – X de Cristal único para o composto <b>(1)</b> . A coluna da esquerda é referente à caracterização do composto na primeira síntese, e a coluna da direita, ao composto da segunda síntese. ....	42
Tabela 8 - Resultados obtidos na difracção Raios–X de pós, para o composto (3). ....	44
Tabela 9- Análise Elementar efectuada no Ligando H <sub>2</sub> BPB, na síntese antes, e após a purificação .....	55
Tabela 10 – Dados obtidos na resolução da estrutura de [Co <sup>II</sup> (BPB).3DMF] .....	59



## Índice de Equações

Equação 1 - a, b, c são os módulos dos vectores de base da malha; $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ são os ângulos formados entre $\vec{b}$ e $\vec{c}$ , $\vec{c}$ e $\vec{a}$ , e $\vec{a}$ e $\vec{b}$ respectivamente.....	20
Equação 2 –Determinação de parâmetros cristalinos da rede, com $a = b = c = 1/a$ , e $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$ .....	20



## Simbologia e Notações

Sigla	Nome Completo
MOF	Metal Organic Framework
AlPOs	Aluminofosfatos
SAPOs	Silico-Aluminofosfatos
GaLOs	Galofosfatos
SBU	<i>Second Building Units</i> (Unidades Secundárias de Construção)
ROP	<i>Ring opening polymerisation</i>
TG	Análise Termogravimétrica
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
bpi-	2,2' – bipyridina ( $C_{10}H_8N_2$ )
H <sub>2</sub> bdc	Ácido 1,4 – Benzenodicarboxílico
H <sub>4</sub> btec	Ácido 1,2,4,5 – Benzenotetracarboxílico
AE	Análise Elementar
IV	Infravermelho (Espectroscopia)
ASTM	<i>American Society of testing materials</i>
B.E.T	Brunauer-Emmet-Teller
Cd <sup>II</sup>	Cd <sup>2+</sup> (Coordenação 2)
Zn <sup>II</sup>	Zn <sup>2+</sup> (Coordenação 2)
KBr	Brometo de Potássio
<sup>13</sup> C	Carbono 13
EtOH	Etanol
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Nitrato de Zinco Hexahidratado
Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	Nitrato de Cádmio Tetra hidratado
DMF	Dimetilformamida
N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Trietilamina
HNO <sub>3</sub>	Ácido Nítrico
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	Éter Dietílico
DMSO	Dimetilsulfóxido
H <sub>2</sub> BPB	1,4 – bis(4'-pirazolilo)benzeno
H <sub>2</sub> Ca	Hidreto de Cálcio
NaCOOH	Formato de Sódio
Me <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> Cl	Cloreto de Dimetilamina

## **CAPÍTULO 1**

---

### **Introdução**

## 1.Introdução

### 1.1. Uma abordagem histórica: Zeólitos – Características e Síntese

Para uma melhor compreensão das variantes das características estruturais e de síntese dos MOFs, será útil uma resumida abordagem histórica da utilização dos zeólitos, das suas características, bem como a exemplificação das técnicas mais comuns de síntese.

Os zeólitos naturais são normalmente encontrados em rochas vulcânicas ou metamórficas e o seu crescimento ocorre durante milhares de anos, sobre condições geológicas específicas (Temperatura baixa, pH médio). Os primeiros estudos tiveram como base estes minerais e tinham como objectivo, reproduzir em laboratório as condições adequadas à formação e crescimento de cristais com características estruturais idênticas.

Os primeiros trabalhos de síntese utilizavam unicamente como reagentes, componentes inorgânicos, porém, no início dos anos 60, a gama de reagentes passou também a incluir compostos orgânicos. Desde então, foi sintetizado um número elevado de novas estruturas zeolíticas, assim como novas famílias de materiais análogos aos zeólitos, entre as quais se encontram os aluminofosfatos (AlPOs), os silico – aluminofosfatos (SAPOs), os galofosfatos (GaPOs) e os titanossilicatos. Estes materiais microporosos apresentam diferente composição química e podem também apresentar estruturas diferentes das encontradas nos aluminossilicatos (Zeólitos). Mais recentemente, no início dos anos 90, surgiram os materiais mesoporosos, sintetizados com a ajuda de surfactantes que apresentam estruturas periódicas com poros que podem ter diâmetros até cerca de 200 Å.

A grande variedade de estruturas e composições encontradas na classe dos peneiros moleculares, que engloba a família dos zeólitos e outros materiais análogos, implica necessariamente uma grande variedade de procedimentos de síntese, a maior parte optimizada para determinada estrutura e utilizando determinados parâmetros experimentais.

Os zeólitos são usualmente preparados por síntese hidrotérmica, que envolve o aquecimento de uma mistura reaccional aquosa e sob pressão. Esta síntese consiste na transformação de uma mistura de compostos de silício e de alumínio, catiões alcalinos ou moléculas orgânicas e água, num aluminossilicato cristalino microporoso, via uma solução alcalina sobressaturada.

Uma síntese típica de um zeólito, engloba as seguintes etapas:

- 1) Os reagentes, geralmente não cristalinos, contendo os elementos estruturais (Si e Al no caso dos zeólitos) são misturados com um reagente fornecedor de catiões, geralmente num meio básico (pH elevado). Esta mistura origina a formação de um gel por dissolução dos reagentes de partida em espécies monoméricas e oligoméricas de silicato e alumínio;

- 2) A mistura reaccional, ou gel, é aquecida geralmente a temperaturas entre os 50 °C e os 300 °C, numa autoclave selada. Assim, a pressão de trabalho é a pressão autogerada;
- 3) Os reagentes permanecem “amorfos” durante algum tempo (período de indução), mesmo após o aumento de temperatura. Neste período são formados os primeiros núcleos cristalinos que devido ao reduzido tamanho, não são detectados por difracção de raios-X. Estes núcleos são formados a partir de espécies oligoméricas aluminossilicato (designadas por *Barrer et al.* como SBU) precursoras específicas da estrutura zeolítica a preparar;
- 4) Após o período de indução começam a detectar-se os primeiros cristais de zeólito;
- 5) Gradualmente, todo o material amorfo origina cristais de zeólito, os quais são posteriormente recuperados por filtração, lavagem e secagem. [1]

## 1.2. Definição de MOFs – Metal Organic Frameworks

Numa abordagem simples, os MOFs são uma recente classe de sólidos híbridos porosos, que resultam da reacção entre espécies orgânicas e inorgânicas ligadas entre si de forma a originar uma rede tridimensional cujo esqueleto contém ambas as espécies – orgânica e inorgânica – ligadas entre si por fortes ligações. [2]

Esta definição abrange contudo, uma grande variedade de metais e moléculas orgânicas com diferentes características, pois estes podem ser, desde sólidos porosos, a não porosos e até cristalinos.

Em 2001, *Theo Masen* e *Bonnie Marcus* anunciaram a imergência desta nova classe de sólidos híbridos porosos. Desde então, têm surgido inúmeras investigações nesta área, sobretudo no que concerne às estruturas cristalinas formadas, bem como à porosidade dos compostos. Desta forma, foram dadas a conhecer uma série de estruturas diferentes que levaram alguns autores e cientistas a considerar esta nova família de compostos, como uma (r)evolução, pois estes novos sólidos porosos são detentores de uma grande versatilidade estrutural.

Conceptualmente, não existe diferença entre os sólidos porosos clássicos, e os híbridos. De facto, o esqueleto tridimensional pode ser descrito nos dois casos como a associação de SBU. No entanto, enquanto que os SBU inorgânicos contêm apenas elementos inorgânicos (espécies tetraédricas como  $\text{SiO}_4$ ,  $\text{PO}_4$ ,  $\text{AsO}_4$ ,  $\text{SO}_4$ ) associados com catiões metálicos que são tetra, penta ou hexa coordenados; nos SBU híbridos, os elementos tetraédricos são substituídos por ligandos orgânicos. Este factor introduz um contraste entre as ligações da rede: maioritariamente orgânicas para as partes orgânicas, incovalentes para as inorgânicas. De facto, no que concerne à porosidade, os ligandos orgânicos com múltiplas ligações são preferíveis, de forma a assegurar topologias mais rígidas do que as existentes nos sólidos orgânicos com redes abertas.



Com o grande desenvolvimento desta família, foi necessária a definição de um novo vocabulário. Nas primeiras redes híbridas abertas, a parte inorgânica continha, quer compostos poliédrico isolados, quer pequenos grupos. Por esta razão, estes sólidos foram numa primeira instância, denominados de polímeros de coordenação. No entanto, foi posteriormente demonstrado que estes sólidos híbridos poderiam conter partes inorgânicas com grande dimensionalidade, permitindo a formação de cadeias (1D), camadas (2D), e até redes inorgânicas (3D). Assim, para qualificar esta nova família, o termo **MOFs** – *Metal Organic Frameworks* – foi introduzido por Yaghi e O’Keeffe. [3]

Como se demonstrará posteriormente, a parte inorgânica e a sua dimensionalidade, possuem um papel decisivo na topologia e propriedade do MOF.

### 1.3. Zeólitos versus MOFs – Generalidades

O estudo dos MOFs foi desenvolvido por intermédio do estudo dos Zeólitos.

Enquanto que os sólidos inorgânicos utilizados nos zeólitos requerem a utilização de compostos orgânicos (aminas, entre outros) e inorgânicos, além dos componentes do esqueleto do composto e o solvente, esta situação torna-se mais simples para os MOFs. Nos MOFs, o solvente por si só age como o principal responsável na formação do esqueleto molecular. Esta característica representa uma grande vantagem pois o esqueleto da grande maioria dos MOFs torna-se um elemento neutro na estrutura do composto.

Este factor torna-se importante na medida em que, na maioria dos zeólitos, muitas vezes a estrutura de sólidos inorgânicos com um esqueleto catiónico, colapsava na extracção do modelo devido às fortes interacções electrostáticas molécula–hospedeiro, que energeticamente dão uma importante contribuição na energia latente.

Nos MOFs, os solventes possuem interacções mais fracas com a rede e, desta forma tornam mais acessível o desenvolvimento da estrutura a temperaturas mais baixas, bem como uma porosidade mais facilmente acessível por moléculas vizinhas. Além disso, a existência de metades orgânicas e inorgânicas na estrutura permite a coexistência das partes hidrofílicas e hidrofóbicas entre os poros, o que pode desempenhar um papel crucial nas propriedades de adsorção do composto.

Outra propriedade interessante dos MOFs prende-se com o número de catiões que podem fazer parte da rede. Ao comparar-se com as redes inorgânicas, baseadas em apenas alguns catiões (Sílica e Alumínio para os Zeólitos - eventualmente “enriquecidos” com alguns metais de transição), os MOFs podem aceitar quase todos os catiões da tabela periódica, pelo menos aqueles que são di, tri, ou tetravalentes.

Existe uma grande variedade de ligandos orgânicos funcionais que podem ser associados com as partes inorgânicas. Os grupos funcionais do ligando contêm dadores de Oxigénio ou de

Azoto. No que respeita aos dadores de Oxigénio, estes podem ser, na sua maioria, mono ou policarboxilatos, mono ou polifosfonatos e, raramente, sulfonatos. Todos eles, mesmo combinados, podem fornecer diferentes possibilidades de ligação com os iões inorgânicos.

Os derivados do Azoto (cianetos, piridinas, imidazóis, entre outros) são fixados directamente no catião. Para além disso, a sub-rede de carbono (rígida ou não) do ligando por si só pode ser funcionalizada, dependendo das aplicações esperadas (grupos halogenados, grupos amina, entre outros). Isto significa que as possibilidades de combinações entre esta nova família de sólidos híbridos porosos são quase infinitas, e deste factor advém uma desvantagem: O quase infinito número de potenciais produtos, pois torna-se muito difícil seleccionar os que são potencialmente válidos para eventuais aplicações.

Estas propriedades serão no entanto, aprofundadas posteriormente.

## 1.4. MOFs – Síntese, Abordagens e Propriedades

### 1.4.1. Síntese

Os parâmetros que desempenham um papel decisivo na síntese de MOFs são o pH (maioritariamente ácido), a Concentração (que varia numa larga gama), e a Temperatura.

A **Temperatura** é um dos principais parâmetros de síntese e, considerando a água como solvente, divide-se em duas gamas distintas: Acima e abaixo dos 100 °C. Isto está relacionado com a alteração das propriedades do solvente acima deste limite: Assim que as condições hidrotérmicas são atingidas, as propriedades dieléctricas do solvente alteram-se, levando a um enfraquecimento das interacções entre as moléculas, e a um aumento das dissociações das mesmas. [4]

Os MOFs são geralmente sintetizados a **baixas temperaturas** (< 250 °C).

O método de síntese geralmente requer a mistura de duas soluções que contêm o metal e o componente orgânico, quer à temperatura ambiente, quer em condições hidro ou solvotérmicas e com, ou sem a adição de moléculas auxiliares. [5]

Os MOFs têm a capacidade de **incorporar praticamente todo o tipo de catiões** sejam eles di, tri, ou tetravalentes, e uma grande variedade de metais no seu estado estacionário de oxidação – alcalinos, alcalino – terrosos, metais de transição, e elementos raros.

Como **componentes orgânicos**, são preferíveis **moléculas rígidas** como por exemplo, sistemas aromáticos conjugados, ao invés de moléculas flexíveis, pois estas favorecem a preparação de MOFs cristalinos, porosos e estáveis.

A escolha dos **ligandos** é sobretudo baseada no seu núcleo e inclui elementos como moléculas aromáticas policarboxílicas, bipyridinas, e poliazaheterociclos (imidazóis, triazóis, tetrazóis, pirimidinas, pirazinas) e seus derivados. [4] No entanto, a água é também um

solvente bastante utilizado. Muitas vezes, a síntese requer a necessidade de adição de aminas, pois estas favorecem a reacção, sem no entanto, participarem na fórmula do composto final. [5] Além desta função, as aminas possuem um papel importante no empacotamento da estrutura, promovendo assim, a estabilidade da mesma.

Quer moléculas neutras, quer carregadas, podem ser utilizadas na síntese no entanto, os ligandos catiónicos são menos comuns devido à sua fraca afinidade de coordenação com os iões metálicos.

A **natureza do solvente**, do ligando, e da presença de catiões ou outras moléculas na síntese, pode ter um efeito dramático na estrutura cristalina do composto obtido. Assim, uma combinação específica metal – ligando pode conduzir a um grande número de diferentes estruturas (polimorfismo), que dependem de pequenas mudanças nos supramencionados parâmetros de síntese.

Relativamente aos parâmetros químicos da síntese, esta é efectuada num diverso leque de concentrações e temperatura.

#### **1.4.1.1. O primeiro problema – A previsão da estrutura da rede**

Para a formação de um polímero de coordenação é necessária, à partida, a reacção entre um potencial ligando com um ião metálico que possua mais do que um local vago ou lábil, conforme o que se pode observar na Figura 1.

## Capítulo 1 - Introdução

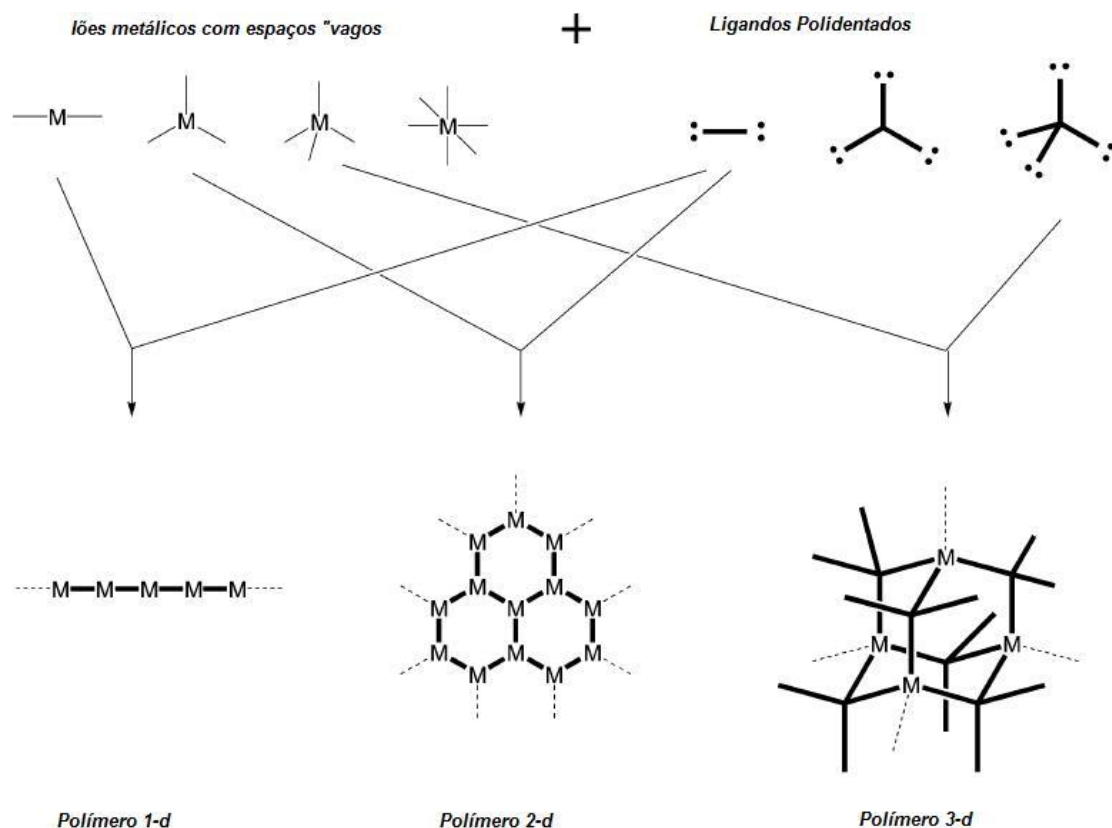


Figura 1 - Princípio de formação de estruturas poliméricas [6]

Actualmente, a forma mais detalhada de obter informação acerca de uma estrutura é por cristalografia raio-X de cristal único. De facto, sem se ter conhecimento acerca da estrutura cristalina, torna-se bastante difícil de interpretar as propriedades dos compostos. Assim, torna-se imperativo a obtenção de cristais únicos com a maior "qualidade" possível.

As fases sólidas amorfas e géis, não foram ainda estudadas profundamente, apesar de serem igualmente promissores a nível síntese química. A utilização de produtos amorfos é de evitar quando, por exemplo, a combinação metal – ião é altamente lábil, ou seja, quando a formação de ligações é rapidamente reversível para que os produtos iniciais (que podem também ser misturas) tenham possibilidade de rearranjo e possam fornecer estabilidade termodinâmica ao produto final. Entre os iões lábeis mais comumente utilizados estão o  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ag}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  e estes possuem vastas aplicações no campo dos polímeros de coordenação.

Um potencial problema que concerne a utilização destes iões lábeis, é que estes não impõem muitas vezes uma geometria preferencial nos compostos, ao contrário de outros iões metálicos. Isto pode conduzir a uma fraca previsão da estrutura de rede obtida.

Outro potencial problema prende-se com a flexibilidade do ligando de ligação. Se um ligando possui um grande número de possíveis conformações, torna-se novamente difícil a previsão da geometria da rede. [6]

## 1.4.1.2. Abordagem ao Primeiro Problema

## i) Utilização de ligandos rígidos

A liberdade de orientação dos ligandos nas ligações com os iões metálicos pode ser reduzida através da utilização de “esqueletos” ou elementos rígidos, como é o caso da 4,4'-bipiridina. Neste caso, apesar da rotação ser efectuada na ligação central C – C, esta rotação não afecta a orientação mútua dos pares que não estão ligados. Exemplos de estruturas rígidas deste tipo, bem como de ligandos constituídos por azoto, estão exemplificados na Figura 2.

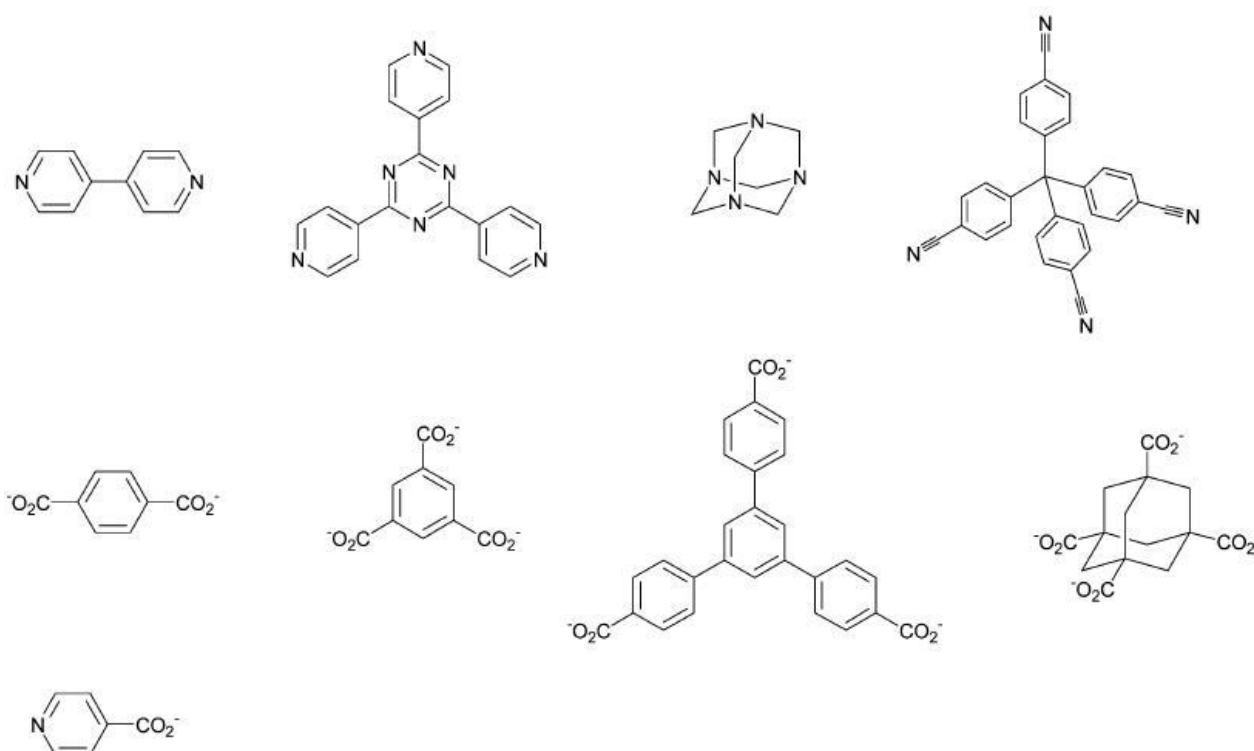


Figura 2 - Exemplos de ligandos rígidos mais utilizados na síntese: Aromáticos policarboxílicos, bipiridinas e poliazaheterociclos (imidazóis, triazóis, pirimidinas, pirazinas). Na primeira linha, da esquerda para a direita encontram-se, por exemplo, os compostos 4,4'-bipiridina; Hexametenotetramina (3º composto); e Tetra(4-Cianofenil)metano (4º composto).[6]

## ii) Exploração de modelos de coordenação mais utilizados

Apesar da coordenação do ião metálico ser muitas vezes flexível, é possível a identificação de modelos estruturais recorrentes, quer de estruturas poliméricas existentes, quer de modelos discretos complexos muito mais numerosos. Um exemplo deste tipo, encontrado em diversos polímeros de coordenação é o tetracarboxilato dimetálico –  $M_2(O_2CR)_4$ . Existem uma série de

ligandos di e tricarboxilatos que, na reacção com o  $\text{Cu}^{2+}$ , geram redes baseadas nesta estrutura.

Quando uma unidade estrutural possui semelhanças entre iões metálicos e ligandos, esta é denominada de SBU, como já foi visto anteriormente. Ou seja, os ligandos e os iões funcionam como as unidades primárias de ligação. [6]

### iii) Efeito do anião

Os aniões podem desempenhar um papel preponderante na determinação da estrutura polimérica. Aparte as óbvias diferenças no volume e forma que serão acomodadas na estrutura cristalina, as diferentes habilidades de coordenação e a sua capacidade de ligação entre os centros metálicos (muitas vezes agem eles próprios como ligandos) podem desempenhar um papel muito importante. [6]

### iv) Relações *ROP*- “*Ring opening polymerisation*”

O *ROP* é um novo desenvolvimento para anéis de coordenação na qual a grande diferença relaciona-se com as ligações covalentes dativas do composto, ao invés das ligações covalentes comuns. A existência de uma relação *ROP* indica que a mesma ocorre na superfície de um cristal polimérico em crescimento. Assim, elementos de anel aberto ficam retidos num material polimérico relativamente insolúvel.

Seria interessante ver se o conceito *ROP* leva a um aumento da previsão da estrutura e controlo nos polímeros de coordenação, e se tem vantagem em relação às actuais técnicas de cristalização do polímero de coordenação. Se o *ROP* ocorre efectivamente, é necessário haver um composto adicional intermediário do que o que é observado em espectroscopia RMN. [6]

#### 1.4.1.3. O segundo problema – A Interpenetração

Uma vez estabelecida a possibilidade de formação de redes de coordenação di ou tridimensionais, com alguma previsão na sua conectividade, verifica-se que a utilização de ligandos longos leva à formação de estruturas com cavidades abertas de grandes dimensões, bem mais largas que nos zeólitos. No entanto, como foi demonstrado por *Robson* e outros grupos, o que tipicamente sucede é que o segundo polímero de coordenação interpenetra um primeiro (Figura 3). [6]

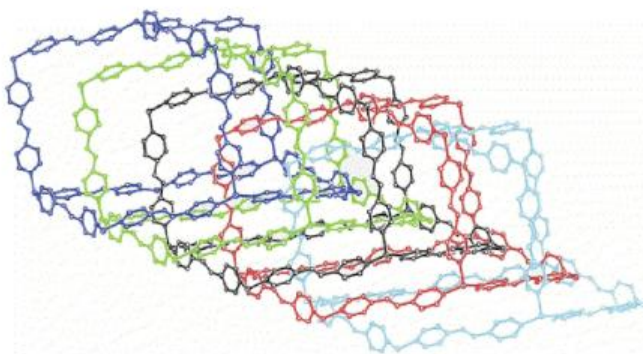


Figura 3 - Interpenetração de duas camadas de cavidades de redes como o  $M(CN)_2$  ( $M = Cd, Zn$ ) [6]

Assim, existe a possibilidade de dois tipos de abordagens ao segundo problema exemplificado.

i) Utilização de ligandos volumosos

A utilização de ligandos volumosos promove um decréscimo na tendência da interpenetração. Nesta abordagem, o tamanho das cavidades deve ser reduzido, e a cadeia do polímero que passará por essas cavidades, torna-se mais volumosa. Tendo em consideração que o problema da interpenetração é controlado, e que dela resultou um material com uma cavidade de dimensões apreciáveis, surge a questão da estabilidade. As moléculas de solvente tornam-se parte de qualquer cavidade que seja grande o suficiente para as receber, e podem ainda contribuir para a definição da estrutura molecular. Assim, a estrutura molecular torna-se instável na perda destas moléculas e pode até colapsar. Esta estabilidade poderá apenas ser maximizada se for assegurada a formação de fortes ligações entre o ligando e o metal. [6]

ii) Efeito da concentração

Nos exemplos mais significativos de MOFs até ao momento, *Yaghi et al.* foram bem sucedidos em produzir uma série de compostos com cavidades de poros quadrados com um diâmetro de 19,1 Å, e um diâmetro poroso de 28,6 Å. [6]

As densidades calculadas destes materiais são tão baixas que se situam na ordem dos 0,21 g/cm<sup>3</sup>, o valor mais baixo existente num material cristalino. Estes compostos consistem em ligandos rígidos de dicarboxilato e SBU octaédricos, ligados em redes cúbicas. O controlo da interpenetração pode ser controlado através da diluição do mesmo. [6]

## 1.4.2. Propriedades

## 1.4.2.1. Estrutura Molecular

Um dos mais desafiantes campos de investigação dos MOFs relaciona-se com o desenvolvimento e síntese de compostos e materiais multifuncionais, com estruturas e propriedades que sejam o mais previsíveis possível. O interesse crescente neste campo tem originado, não só estruturas cristalinas cada vez mais complexas e diversificadas, bem como, potenciais aplicações na área dos materiais catalíticos, ópticos, electrónicos, magnéticos, electrónicos, e de adsorção.

As arquitecturas de coordenação molecular consistem em iões metálicos que funcionam como “nodos”, e ligandos orgânicos como “pontes” entre estes. Estas arquitecturas podem variar desde arranjos de dimensão zero (0 D) até redes tridimensionais (3 D) com diferentes características estruturais, que resultam de diferentes tipos de ligações: Ligações de coordenação, ligações de hidrogénio, interacções aromáticas rígidas  $\pi$ - $\pi$ , ou ligações de Van der Waals. Apesar do tipo de ligação desempenhar um papel importante na estrutura do composto, outros elementos como a presença de contra-íões ou de moléculas de solvente constituem igualmente uma forte influência na mesma. Assim, os iões ou moléculas não coordenados, são muitas vezes utilizados para controlar os processos de cristalização e a consequente arquitectura dos compostos.

As arquitecturas moleculares, que resultam em redes multidimensionais, são geralmente construídas recorrendo a iões metálicos que possuem várias geometrias de coordenação (tetraédrica, bipiramidal trigonal, octaédrica, entre outras), e que se coordenam com ligandos multifuncionais (linear ou angular bidentado, planar ou piramidal tridentado, planar ou tetraédrico quadridentado).

As novas abordagens, têm como base estruturas supramoleculares que contêm na sua essência ligações estáticas  $\pi$ - $\pi$  ou ligações de hidrogénio, na medida em que, nestes casos, existe um maior controlo e previsão no que toca à diversidade estrutural e geométrica (tamanho, forma e simetria), flexibilidade, e até processo de síntese. Assim, as arquitecturas supramoleculares, baseadas em ligações de coordenação e/ou interacções supramoleculares, permitem uma maior previsão e controlo dos arranjos multidireccionais em estado sólido.

Em meados de 1970, *A. F. Wells* focou-se na generalidade das estruturas de compostos inorgânicos e estruturas cristalinas em termos da sua topologia, reduzindo-as a uma série de pontos de uma certa geometria ligados a um número fixo de outros pontos. As estruturas finais, podem ser descritas como poliedros ou como redes infinitas. Por volta de 1990, *R. Robson* desenvolveu e extrapolou o trabalho efectuado por *Wells* e transformou-o no que é actualmente, a química dos compostos organometálicos e de coordenação supramolecular. [7]



Em 1998, *Kitawaga* sugeriu a classificação das redes híbridas porosas em três categorias, a que chamou “gerações”. A primeira, diz respeito a redes que são suportadas apenas por moléculas vizinhas, e que colapsam irreversivelmente, na remoção das mesmas. A segunda geração concerne redes porosas estáveis e robustas, que exibem porosidade permanente e que não contêm nenhuma molécula vizinha nos seus poros. Finalmente, a última categoria refere-se a redes flexíveis cuja estrutura sofre modificações irreversíveis, com estímulos externos. Estes estímulos podem ser a temperatura, pressão, luz, campo eléctrico ou magnético, ou presença de moléculas vizinhas. [7]

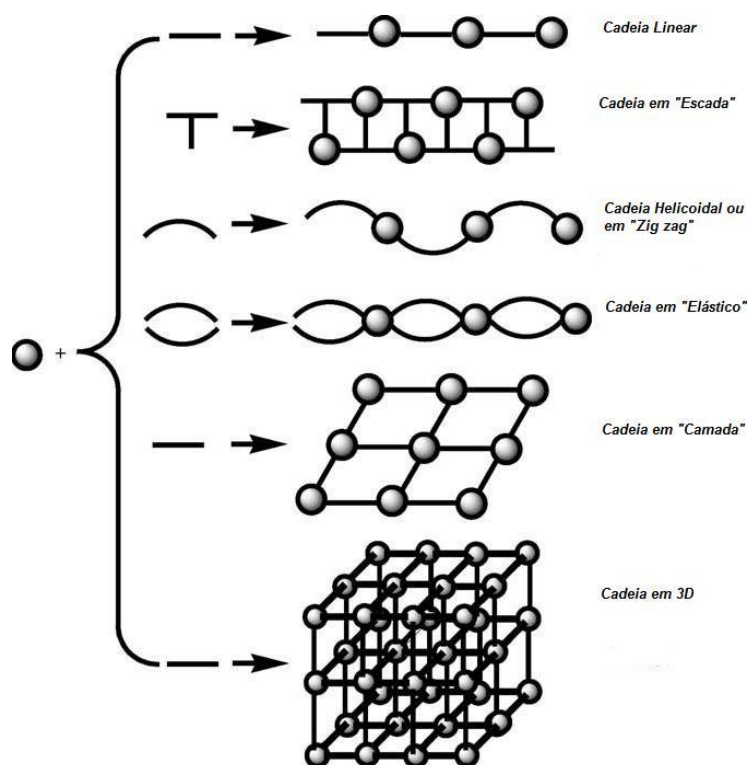


Figura 4 - Topologia de alguns polímeros de coordenação [8]

Na classe 1 D, os espaços entre as cadeias são ocupados por pequenas moléculas, e pode ocorrer troca iônica entre estes. Como exemplo deste tipo de cadeia polimérica, tem-se os ligandos de bipyridina, estudados nesta dissertação. A presença deste ligando atenua a tendência que os complexos metálicos têm para formar cadeias carboxilato-metálicas de grandes dimensões, que possuem íons metálicos mononucleares que funcionam como nodos. Isto porque, a generalidade dos íons metálicos possui números de coordenação iguais ou inferiores a 6. Neste caso, os policarboxilatos, igualmente estudados e posteriormente detalhados na presente dissertação, são bastante utilizados na união de arquitecturas supramoleculares, devido à sua grande diversidade de modos de coordenação e à sua grande capacidade de ligação (Figura 4).

Na classe 2 D existem dois tipos de situações distintas: Uma primeira, em que a forma como as camadas se dispõem, depende amplamente na natureza das moléculas vizinhas e das fracas

interacções que estas possuem com as camadas; e uma segunda, em que as camadas são sobrepostas formando estruturas 1 D, que se fecham se não houver presença de moléculas vizinhas, e abrem-se na presença de algumas delas (Figura 4).

A classe 3 D possui três tipos de situações. Na primeira, consideram-se camadas empilhadas, na qual o fenómeno reversível de encolhimento e expansão entre as intercamadas, é controlado por ligações não rígidas que actuam como pilares entre estas. No segundo caso, o fenómeno de diminuição/ expansão da rede faz com que esta actue como uma esponja, ou seja, pode existir um decréscimo de volume que é induzido pela inclusão de moléculas vizinhas na mesma. Dependendo da estrutura, este volume aumenta ou diminui de acordo com a evacuação ou inclusão de moléculas vizinhas na rede polimérica. No terceiro caso, está-se na presença de redes impenetráveis, que se encontram bastante densas com a ausência de moléculas vizinhas. A introdução destas moléculas, faz com que as redes “deslizem” umas em relação às outras (Figura 4).

#### **1.4.2.2. Estabilidade Estrutural, Adsorção e troca iónica de líquidos e vapores**

Assumindo que a interpenetração está controlada, e que o material possui uma cavidade apreciável, levanta-se a questão da estabilidade. As moléculas de solvente são geralmente incluídas em qualquer cavidade larga o suficiente para as aceitar, e tornam-se assim parte da estrutura. Um problema frequente é que as redes não são estáveis ao ponto de perder moléculas vizinhas de solvente. Existem já redes que dão provas de estabilidade em caso de perda de moléculas vizinhas de solvente, bem como na troca de moléculas vizinhas por outras, sem ocorrer colapso da estrutura.

A grande estabilidade cinética dos zeólitos deve-se à grande energia necessária para quebrar as ligações fortes de Si – O e Al – O. Nos MOFs, as forças de ligação são menores, logo, é esperado que os MOFs sejam termicamente mais instáveis. Este é geralmente o caso, uma vez que as decomposições típicas ocorrem a temperaturas menores que nos Zeólitos. A estabilidade da rede pode ser maximizada promovendo ligações mais resistentes ligando – metal.

Estudos demonstram que a Termogravimetria é a técnica indicada para determinar a temperatura de decomposição.

A adsorção de líquidos e vapores tem sido amplamente utilizada na investigação, quer da porosidade efectiva das redes, quer na aplicação dos compostos no armazenamento de gases. Esta última tem-se tornado um campo em expansão na aplicação dos MOFs e estes têm-se mostrado uma grande promessa no armazenamento de gases como o Hidrogénio, Metano, Dióxido de Carbono, bem como em outras aplicações no campo das energias “limpas”. Devido à habilidade de quase se poder monitorizar o tamanho dos poros das redes, permite com que

os investigadores se concentrem nos factores mais promissores, aumentando quer o volume disponível de capacidade de adsorção, quer a afinidade da rede para armazenamento do gás. [9]

#### 1.4.2.3. Quiralidade

Podem ser aplicados MOFs quirais a separações enantioselectivas especialmente devido às dificuldades na preparação de Zeólitos de redes enantiómeras puras. O facto dos MOFs serem preparados numa forma de “módulo” ou de “building blocks”, significa que a quiralidade pode ser introduzida simplesmente pela escolha de um módulo quiral, mais conveniente nos ligandos orgânicos. [6]

#### 1.4.2.4. Solubilidade e Troca Iónica

Estudos efectuados nesta área, concluíram que, quando os cristais formados eram imersos em soluções aquosas de  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{MoO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$  ou  $\text{SO}_4^{2-}$ , ocorria uma troca aniónica. Isto porque, o anião aquoso, o qual estava em excesso na solução, era incorporado pelos cristais e consequentemente, os cristais aniónicos dos compostos, eram posteriormente libertados para a solução.

Isto prova que a solução sobrenadante torna-se determinante uma vez que, os polímeros de coordenação são geralmente obtidos como cristais da solução. Para que a análise por raio – X da estrutura cristalina seja viável, torna-se essencial que este possua longas cadeias e que seja altamente insolúvel. A estabilidade dos polímeros de coordenação torna-se um ponto essencial no que concerne as potenciais aplicações dos MOFs na troca iónica e na purificação água/ solvente. [6]

#### 1.4.2.5. Catálise

A catálise é uma das principais e desejáveis características pretendidas nas aplicações dos MOFs, e torna-se a grande justificação no que envolve a investigação relacionada com estes materiais. Actualmente, existem poucas referências a actividades catalíticas destes compostos e as que existem, reportam resultados pouco satisfatórios, principalmente no que concerne à selectividade dos compostos. [6]

## 1.5. Ligandos utilizados

### 1.5.1. Ligandos de Bipiridinas com ácidos carboxílicos (Policarboxilatos)

Os policarboxilatos têm sido amplamente utilizados no desenvolvimentos de redes supramoleculares organizadas por intermédio de ligações de coordenação, pontes de hidrogénio, e interações rígidas  $\pi$ - $\pi$ . [10]

Estes, são utilizados na formação de estruturas supramoleculares devido aos seus diversos modos de coordenação, bem como, às suas inúmeras aplicações como ligando estrutural.

Os ácidos Benzenodicarboxílicos são ligandos ideais para a formação de polímeros de coordenação e estruturas de redes abertas. Um importante aspecto destes compostos é a sua capacidade de formar MOFs na presença ou ausência de aminas aromáticas quelantes, por intermédio de fracas interações supramoleculares com as moléculas de solvente, que podem ser coordenadas ou estar presentes no processo de cristalização. [11]

A cadeia do composto  $[\text{Zn}(2,2'\text{-bpy})(\text{bdc})(\text{H}_2\text{O})]$  por exemplo, trata-se de uma hélice simples, na qual cada ião Zinco é hexa-coordenado com os dois átomos de azoto da bipiridina, um átomo de Oxigénio da água, dois átomos de Oxigénio do *bdc*, e outro átomo de Oxigénio de outro *bdc*. Cada *bdc* actua como ponte entre os dois iões de Zinco. [12] A estrutura molecular representada na Figura 5, espelha a constituição do ácido 1,2 – Benzenodicarboxílico, previamente designado de *bdc*.

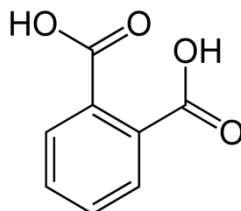


Figura 5 – Ácido Ftálico (Nome Comercial) ou Ácido 1,2 – Benzenodicarboxílico (*bdc*).

Os 2,2' – bipiridina dicarboxilatos são uma classe especial de ligandos multidentados, pois possuem simultaneamente os grupos bipiridina e carboxilato na sua constituição.

O ligando *bdc* pode também actuar como quelante bi-bidentado (a), bis-monodentado (b), mono-bidentado (c), ligando bis-bidentado (d), monodentado-bidentado (e), ou quelante/ligando bis-bidentado (f), tal como está demonstrado na Figura 6.

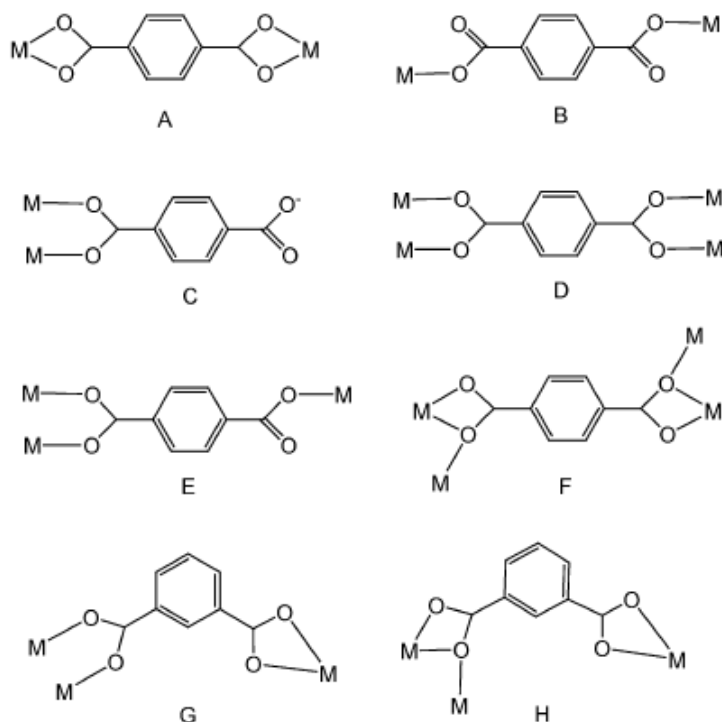


Figura 6 - Modos de coordenação de alguns grupos dicarboxilatos [8]

Assim, existe um grande interesse na utilização de policarboxilatos como ligandos na construção de arquiteturas poliméricas de coordenação, devido ao facto destes polímeros possuírem uma grande diversidade de arranjos estruturais e várias aplicações como materiais porosos.

#### 1.5.2. Ligandos de Pirazolilo(Benzeno) ( $H_2BPB$ )

Esta classe de ligandos tem sido bastante utilizada na química de coordenação e organometálica, pois trata-se de um ligando de grande versatilidade que pode apresentar diferentes propriedades, transpondo as mesmas para o centro metálico, pela simples modificação dos grupos presentes nas diferentes posições do anel pirazol.

Neste caso particular, o grupo pirazol encontra-se ligado na quarta posição ao grupo aromático (Figura 7), o que confere um elevado grau de estabilidade e rigidez ao composto, propriedades cruciais na síntese dos compostos uma vez que, como já foi exposto, a utilização de ligandos rígidos é sempre preferencial.

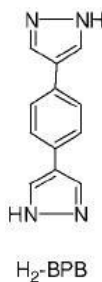


Figura 7 - Ligando 1,4 - Bis(4' - pirazolil)Benzeno [13]

Os compostos de Cobalto, Ferro e Cobre ligados, ligados por estes poliazaheterociclos, apresentam-se portanto, como compostos versáteis e promissores, razão pela qual estão a ser actualmente estudados pela indústria para possíveis aplicações práticas. Nestes sistemas, a geometria colinear dos centros activos, a rigidez da rede unidimensional, a sua resposta magnética, as propriedades de transição e spin e até, os seus efeitos fotomecânicos, confere uma elevada gama de possíveis aplicações.

No entanto, uma das grandes problemáticas relacionadas tem a ver com a caracterização dos compostos com este ligando, uma vez que, estes produzem muitas vezes, poucos ou nenhum cristal e tendem a comportar-se de formas muito diferentes com apenas pequenas variações na sua síntese. [14]

## 1.6. Caracterização

### 1.6.1. Espectroscopia de IV

A espectroscopia de IV foi uma técnica amplamente utilizada no decorrer do trabalho experimental, pois é uma ferramenta bastante útil para uma primeira análise da constituição dos compostos. Esta técnica baseia-se no princípio de que as ligações químicas possuem frequências específicas, que vibram em níveis energéticos bem definidos e quantificados. Estas frequências de vibração (ou de ressonância), são determinadas pela forma da molécula, pelos seus níveis energéticos, e pela massa dos átomos que a constituem.

As frequências de ressonância de uma ligação química estão relacionadas, numa primeira aproximação, com a força de ligação e a massa dos átomos em cada extremidade. Assim, cada frequência da vibração pode ser associada a um tipo de ligação química.

Existem variadas formas de descrever os possíveis movimentos dos átomos de uma molécula, no entanto, a fórmula que determina as mudanças nas coordenadas de modo a que todos os movimentos possíveis possam ser classificados é de  $3N-5$  para moléculas lineares, e  $3N-6$  para moléculas não lineares, sendo que, para cada movimento, a frequência de cada vibração do átomo é sempre a mesma. Estas mudanças de coordenadas denominam-se de *modos normais de vibração*. Na espectroscopia vibracional, são analisadas as frequências de vibração

dos átomos nas moléculas. As variações nas energias das vibrações são tais, que a radiação geralmente usada está na região infravermelha do espectro de luz. Deste modo, a espectroscopia IV é também denominada de espectroscopia vibracional.

Pela observação da Figura 8, verifica-se que a frequência de vibração do IV situa-se entre os  $10^{-8}$  e os  $10^{-3} \text{ m}^{-1}$ .

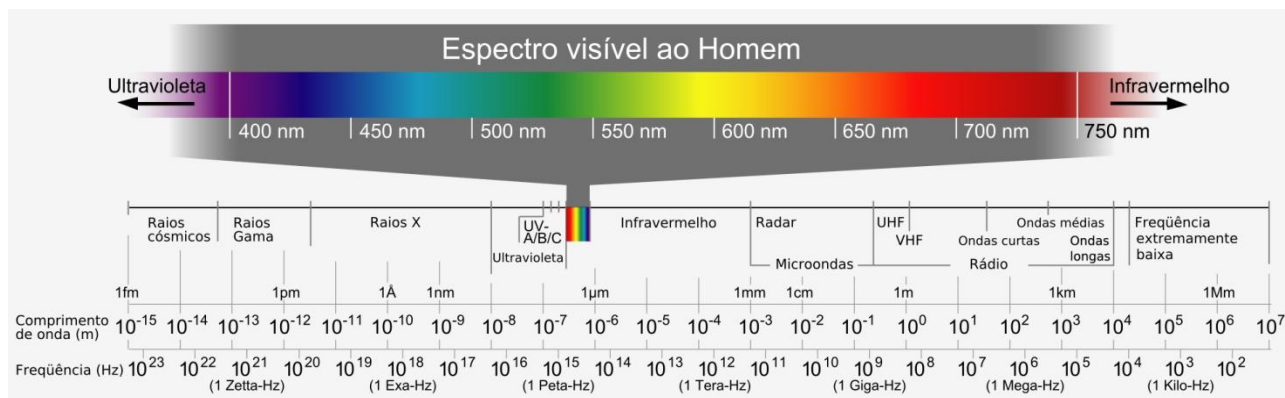


Figura 8 - Espectro Electromagnético [15]

Enquanto que, as moléculas diatómicas simples possuem apenas uma ligação que se pode deformar (estirar), as moléculas com um maior número de átomos têm uma maior número de ligações, e as vibrações podem estar coordenadas. Assim, pode observar-se absorções de IV a frequências características, relacionadas com os grupos químicos que estão na constituição da molécula.

Para obter o espectro de IV de uma amostra, faz-se passar através da mesma, um feixe de luz infravermelha, e mede-se a quantidade de energia absorvida pela amostra a cada comprimento de onda. A partir desta informação, obtém-se o espectro de transmissão ou de absorção, que mostra os comprimentos de onda do IV em que a amostra absorve a radiação. Desta forma, pode então interpretar-se o tipo de ligações químicas presentes.

Esta técnica, porém, apenas funciona para ligações covalentes e os espectros tornam-se mais difíceis de interpretar quanto maior for o número de ligações activas no IV da molécula. Para a garantia de bons resultados na leitura, é necessário que a molécula se encontre também, livre de contaminações.

### 1.6.2. RMN

A espectroscopia de RMN é uma técnica de caracterização que explora as propriedades magnéticas dos núcleos atômicos, por forma a determinar as propriedades físicas ou químicas dos átomos e moléculas nos quais estes estão contidos. A técnica baseia-se no princípio em que, na presença de um campo magnético, os núcleos activos à RMN (como o  $^1\text{H}$  e o  $^{13}\text{C}$ ), absorvem a radiação electromagnética, a uma frequência característica do isótopo.

Os núcleos magneticamente activos, possuem spin e comportam-se como pequenas barras magnéticas orientando, na ausência de um campo magnético, os seus pólos Norte/ Sul aleatoriamente no espaço.

Quando estes são sujeitos a um campo magnético do espectrómetro de RMN, os núcleos alinham os seus pólos magnéticos no mesmo sentido, e no sentido contrário aos do campo, em igual probabilidade. A irradiação dos núcleos com uma radiofrequência de energia variável  $\Delta E = h\nu$ , leva à absorção dessa energia pelos núcleos com os pólos magnéticos no mesmo sentido, invertendo o seu spin magnético para o sentido oposto.

A este fenómeno dá-se o nome de ressonância, e trata-se da energia absorvida pelos núcleos, ou emitida após a sua relaxação para o estado fundamental, que origina o sinal RMN.

O *desvio químico* fornece informação acerca do ambiente electrónico de um determinado tipo de núcleo, enquanto que, a *integração* revela o número de prótons responsáveis por um pico de RMN. A *multiplicidade* revela informação acerca da vizinhança dos prótons em estudo.

### 1.6.3. Raios – X

A análise por raios–X é uma das principais ferramentas de caracterização dos MOFs, pois só ela permite compreender com exactidão, a estrutura dos complexos.

É uma técnica que utiliza a radiação monocromática de comprimento de onda  $\lambda$ . A amostra é constituída por um grande número de cristais, cuja orientação é estatisticamente aleatória. No entanto, existe um certo número de cristalites que estão em posição de Bragg para uma dada família de plano hkl, isto é, para uma incidência  $\Theta$  tal que  $n\lambda = 2d(hkl) \sin(\Theta)$  (Figura 9).

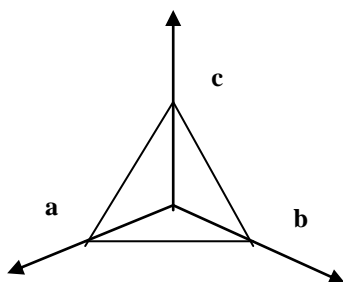


Figura 9 - Representação do Plano cristalográfico (111). n – Número inteiro de comprimentos de onda;  $\Theta$  – Ângulo de Bragg; d – distância entre os planos inter – reticulares; hkl – Índices de Miller, da família de planos hkl, são números inteiros que correspondem à razão entre as dimensões da malha cristalina a, b, e c, e as distâncias de intersecção dos respectivos eixos cristalográficos. [16]

A lei de Bragg define as posições possíveis de raios difractados. (Figura 10)



## Capítulo 1 - Introdução

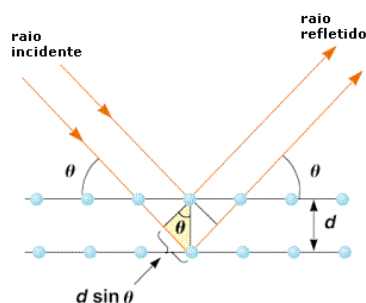


Figura 10 - Lei de Bragg [17]

Para o conjunto de famílias de planos cristalográficos compatíveis com a condição de resolução ( $\sin(\Theta) < 1$ , ou seja,  $d(hkl) > \lambda/2$ ), os raios difractados formarão um conjunto de famílias de cones de revolução coaxiais, cujo feixe é o feixe incidente.

A determinação das distâncias entre os planos inter – reticulares  $d(hkl)$ , permite obter os parâmetros cristalinos da rede.

Assim, demonstra-se que (Equação 1):

$$\frac{1}{d^2(hkl)} = |h\vec{a} + k\vec{b} + l\vec{c}|^2 = h^2a^2 + k^2b^2 + l^2c^2 + 2hkab \cos \gamma + 2klbc \cos \alpha + 2lhca \cos \beta$$

Equação 1 -  $a, b, c$  são os módulos dos vectores de base da malha;  $\alpha, \beta, \gamma$  são os ângulos formados entre  $\vec{b}$  e  $\vec{c}$ ,  $\vec{c}$  e  $\vec{a}$ , e  $\vec{a}$  e  $\vec{b}$  respectivamente.

Para uma rede cúbica de parâmetro  $a$ , sendo  $a = b = c = 1/a$ , e  $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$ , tem-se que (Equação 2):

$$\frac{1}{d^2(hkl)} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \text{ com } d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Equação 2 – Determinação de parâmetros cristalinos da rede, com  $a = b = c = 1/a$ , e  $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$

Uma outra informação importante relaciona-se com a  $I$  (Intensidade) dos raios difractados, que depende do conteúdo atômico (natureza, número, e posição relativa dos átomos) da malha elementar, e também das dimensões dos cristais.

Existe um ficheiro ASTM, com milhares de fichas correspondentes a inúmeras substâncias. A partir do difractograma  $X$  de uma dada substância, pode realizar-se a sua identificação consultando este ficheiro. O procedimento geralmente seguido é o seguinte:

**Capítulo 1 - Introdução**

- Se existe algum conhecimento prévio acerca da natureza química dos compostos a identificar, utiliza-se uma lista de substâncias, colocadas por ordem alfabética. A identificação está feita quando se encontrar uma ficha em que a lista dos  $d$  (hkl) e  $I$  (hkl) seja idêntica à obtida no composto a identificar;
- Na ausência de indicação sobre a composição química, recorre-se ao método das três riscas. Do difractograma experimental obtido, seleccionam-se as três riscas mais intensas. Efectua-se uma listagem das substâncias classificadas segundo os  $d$  das três riscas mais intensas. A risca mais intensa ( $d$ ,  $I = 100$ ), permite seleccionar um primeiro grande grupo de substâncias, passando-se sucessivamente às riscas menos intensas, até se chegar a um pequeno número de substâncias possíveis. A identificação final será efectuada consultando as respectivas fichas ASTM, com todos os valores de  $d$ . [16]



## **CAPÍTULO 2**

---

### **MOFs de Zinco (II) e Cádmio (II), com ligandos de bipyridina coordenados com os ácidos 1,4 – Benzenodicarboxílico e o 1,2,4,5 – Benzenotetracarboxílico**

## 1.Introdução

Neste capítulo, descreve-se a síntese de MOFs com as composições  $[\text{Zn}(2,2'\text{-bpy})(\text{bdc})(\text{H}_2\text{O})]_n$  **(1)**,  $[\text{Zn}(2,2'\text{-bpy})(\text{btec})_{1/2}(\text{H}_2\text{O})]_n$  **(2)**,  $[\text{Cd}(2,2'\text{-bpy})(\text{bdc})(\text{H}_2\text{O})]_n$  **(3)** e  $[\text{Cd}(2,2'\text{-bpy})(\text{btec})_{1/2}(\text{H}_2\text{O})]_n$  **(4)**. [10]

A síntese dos compostos foi efectuada duas vezes, devido ao facto da primeira síntese ter gerado pouca quantidade de produto, insuficiente para todas as caracterizações que se pretendiam efectuar. Assim, na síntese posterior, optou-se por triplicar a quantidade dos reagentes utilizados, e produzir uma maior quantidade de composto. Torna-se relevante discriminar este facto, uma vez que foram gerados cristais únicos do composto **(1)** em ambas as sínteses, e ambas produziram diferentes resultados ao nível da caracterização por difracção de Raio – X de cristal único.

Os compostos foram caracterizados pelos métodos de AE, Testes de Solubilidade, Espectroscopia de IV, Espectroscopia RMN de sólidos e por Difracção de raio – X de cristal único e de pós.

Os compostos de partida  $[\text{Zn}(2,2'\text{-bpy})(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  e  $[\text{Cd}(2,2'\text{-bpy})(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ , foram caracterizados por AE e por Espectroscopia de IV.

## 2. Síntese dos MOFs de Cádmio (II) e Zinco (II)

### 2.1. Materiais

Foram utilizados reagentes de pureza A.R, obtidos através de fontes comerciais (Sigma – Aldrich, Merk), sem ser necessário purificação posterior.

Para além da utilização do material corrente utilizado em laboratório, as caracterizações aos compostos foram efectuadas recorrendo a vários aparelhos de análise, que serviram de suporte à obtenção dos resultados obtidos.

As análises elementares foram obtidas no aparelho PerkinElmer PE 2400 Series II (Figura 11), com determinação simultânea de C, H, N, S e O, de amostras com 0,03 a 10 mg de peso. Possui capacidade para 120 amostras. O tempo médio requerido para análise dos compostos é de 10 minutos, e as percentagens de detecção são de 0 a 100 % para cada um dos elementos referidos.



Figura 11 - Aparelho de Análise Elementar PerkinElmer PE 2400 Series II

Os espectros de Infravermelho foram realizados num espectrofotómetro FTIR Bruker Vertex 700 (Figura 12), com um intervalo de operação entre os 4000 e os 200  $\text{cm}^{-1}$ . As amostras foram misturadas com KBr, e sujeitas a uma pressão elevada, de forma a obter-se pastilhas translúcidas o suficiente para se poder efectuar a leitura.



Figura 12 - Espectrofotómetro FTIR Bruker Vertex 700

**Capítulo 2 - MOFs de Zinco (II) e Cádmio (II), com ligandos de bipyridina coordenados com os ácidos 1,4 – Benzenodicarboxílico e o 1,2,4,5 - Benzenotetracarboxílico**

A análise por RMN de sólidos foi efectuada num espectrofotómetro Bruker AMSL 300 P (Figura 13), a 75,74 MHz. O espectro CP/ MAS  $^{13}\text{C}$  foi obtido numa frequência de rádio de polarização cruzada, com um ângulo mágico de rotação (com o desacoplamento de prótons durante a aquisição do sinal), num tempo de contacto de 1 ms, 3 s de demora de relaxamento e 6  $\mu\text{s}$  de duração de pulso (correspondente ao ângulo de magnetização de  $90^\circ$ ).



Figura 13 - Espectrofotómetro Rucker AMSL 300 P

A difracção de Raios-X de cristal único foi efectuada num difractómetro Bruker AXS-KAPPA APEX II (Figura 14), utilizando radiação Mo-  $K\alpha$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) de grafite monocromada. Foi recolhida uma esfera de dados a 150(2) K, com scans omega de  $0,5^\circ$  por frame. Os parâmetros da célula foram obtidos recorrendo ao software Bruker SMART ou Bruker APEX2, e foram refinados utilizando Bruker SAINT em todas as reflexões observadas. As correções de absorção foram aplicadas, utilizando SADABS [18]. A solução estrutural e o respectivo refinamento foram efectuados por métodos directos, recorrendo aos programas SIR2004 [19] and SHELXS-97 [20], incluindo ambos o pacote de programas WINGX-Version 1.80.05. [21] Os átomos não hidrogenados foram refinados anisotropicamente. Todos os Hidrogénios foram inseridos em posições idealizadas que permitissem a leitura refinada do átomo de Carbono vizinho. No composto **(1)**, os átomos N- H do catião dimetilamónio, não foram incluídos devido à elevada desordem observada. O composto **(1)** obtido na segunda síntese cristalizou no grupo espaçador monocíclico Cc, com uma possível molécula desordenada de solvente. Todas as tentativas de modelação desta molécula desordenada, não levaram a soluções aceitáveis. Para tal, foi aplicada a sequência Squeeze/PLATON. [22] Os ângulo de torsão e os parâmetros geométricos foram calculados utilizando o SHELX. [23] As ilustrações das estruturas moleculares foram efectuadas no software ORTEP3v2. [24]

**Capítulo 2 - MOFs de Zinco (II) e Cádmi (II), com ligandos de bipyridina coordenados com os ácidos 1,4 – Benzenodicarboxílico e o 1,2,4,5 - Benzenotetracarboxílico**



Figura 14 - Difractor de Raios - X de cristal único Bruker AXS-KAPPA APEX II

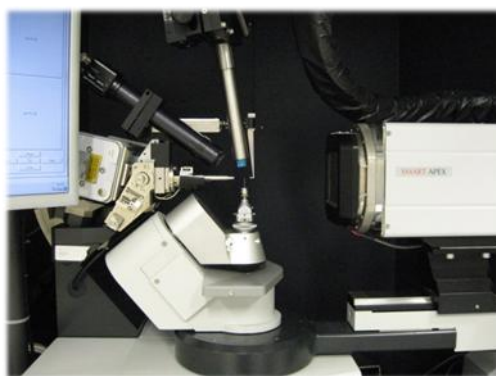


Figura 15 - Pormenor do difractor de raio – X de cristal único Bruker AXS-KAPPA APEX II, utilizado no caracterização dos compostos.

A difracção de Raios–X de pós foi efectuada num difractómetro de pós Brucker D8 ADVANCE (Figura 15), com radiação de Cobre.



Figura 16 - Difractor de raio – X de pós Bruker D8 ADVANCE

Os compostos  $M(bpy)(NO_3)_2 \cdot H_2O$  ( $M = Zn^{II}/ Cd^{II}$ ) foram preparados recorrendo ao procedimento efectuado por Sen et al. [25].



## 2.2. Método Experimental

### 2.2.1. Preparação dos compostos de partida $M(bpy)(NO_3)_2 \cdot H_2O$ ( $M = Zn^{II}/Cd^{II}$ )

Num *gobelet*, adicionou-se 1,10 g de 2,2'- bipyridina (7,08 mmol), a 30 mL de EtOH. Repetiu-se esta operação.

De seguida, num balão de fundo redondo de 250 mL, adicionou-se 2,08 g (7,02 mmol) de  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  a 120 mL de água destilada. Repetiu-se o processo para 2,16 g (7,02 mmol) de  $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ .

Adicionou-se as soluções de bipyridina e etanol às soluções de Zinco e Cádmio separadamente, e colocou-se as mesmas em agitação durante meia hora, à temperatura ambiente. Procedeu-se à evaporação das mesmas num evaporador rotativo durante 40 a 55 minutos, num banho a aproximadamente 60 °C, de forma a retirar o solvente da mistura. Obteve-se em ambas as misturas, um precipitado branco (Tabela 1), que se analisou por Análise Elementar e por Espectroscopia de IV.

Tabela 1 - Quantidades obtidas e rendimento da reacção para os compostos de  $Zn(2,2' - bipy)(NO_3)_2 \cdot H_2O$  e  $Cd(2,2' - bipy)(NO_3)_2 \cdot H_2O$

<b>Compostos</b>	<b>Quantidade obtida (g)</b>	<b>Rendimento da reacção (%)</b>
<b>[<math>Zn(2,2' - bipy)(NO_3)_2 \cdot H_2O</math>]</b>	2,87	69,9
<b>[<math>Cd(2,2' - bipy)(NO_3)_2 \cdot H_2O</math>]</b>	2,87	70

### 2.2.2. Síntese dos compostos de Zinco (II) e Cádmio (II)

Num balão de fundo redondo de 100 mL, dissolveu-se 0,166 g de ácido  $H_2bdc$  (1 mmol) em 6 mL de DMF, 2 mL de EtOH, 0,14 mL de  $N(CH_2CH_3)_3$  e 15 gotas de uma solução de  $HNO_3$  a 65% preparada previamente (pH 4 – 5) até a solução se tornar límpida. Repetiu-se o processo para 0,127 g de ácido  $H_4btcc$  (0,5 mmol).

Procedeu-se à síntese dos complexos adicionando-se 0,363 g de  $Zn^{II}(2,2' - bipy)(NO_3)_2 \cdot H_2O$  (1 mmol) e 0,410 g de  $Cd^{II}(2,2' - bipy)(NO_3)_2 \cdot H_2O$  (1 mmol) separadamente às soluções de  $H_2bdc$  e de  $H_4btcc$  preparadas acima.

Aqueceu-se as misturas a 120 °C, com agitação e em refluxo durante 8 horas, obtendo-se um precipitado branco nos quatro balões. Deixou-se as misturas a arrefecer e em seguida, num funil de Buchner, filtrou-se sob vácuo cada uma das misturas, obtendo-se um sólido branco e um filtrado amarelado.

Os precipitados foram lavados com etanol a frio e com éter etílico três vezes. O filtrado foi armazenado a 4 °C.

Transferiu-se os compostos para schlenks, secou-se os precipitados numa linha de vácuo e pesou-se. Os compostos obtidos adquiriram um aspecto de pó cristalino branco. Finalmente,

**Capítulo 2 - MOFs de Zinco (II) e Cádmio (II), com ligandos de bipyridina coordenados com os ácidos 1,4 – Benzenodicarboxílico e o 1,2,4,5 - Benzenotetracarboxílico**

efectuou-se uma segunda síntese igual à descrita, mas triplicou-se a quantidade de reagentes utilizados. Os rendimentos das sínteses descritos na literatura nas mesmas condições da síntese exemplificada, e os obtidos no presente trabalho experimental respectivamente, encontram-se descritos na Tabela 2.

Tabela 2- Quantidades obtidas de (1), (2), (3) e (4)

<b>Composto</b>	<b>Rendimento Teórico</b>	<b>Rendimento obtido</b>	<b>Rendimento obtido</b>
	<b>(%)</b>	<b>(%)</b>	<b>(%)</b>
		<b>Síntese 1</b>	<b>Síntese 2</b>
<b>(1)</b>	77	27	49
<b>(2)</b>	93	54,8	75,4
<b>(3)</b>	66	59	61,2
<b>(4)</b>	69	14,5	79,8

Do filtrado armazenado a 4 °C, observou-se a presença de cristais do composto **(1)** após duas semanas, do composto **(2)** após 10 dias, do composto **(3)** após uma semana, e do composto **(4)** após três semanas (Tabela 3). No entanto, nem todos os cristais formados serão viáveis para leitura e interpretação dos compostos, como será discutido posteriormente nesta dissertação.

Tabela 3 – Tempo de aparecimento de cristais para cada um dos compostos.

<b>Composto</b>	<b>Metal</b>	<b>Ligando</b>	<b>Tempo para aparecimento de Cristais</b>
(1)	Zinco	bpy(bdc)	2 semanas
(2)	Zinco	bpy(btec)	10 dias
(3)	Cádmio	bpy(bdc)	1 semana
(4)	Cádmio	bpy(btec)	3 semanas

Os compostos foram caracterizados de seguida por análise elementar, espectroscopia de Infravermelho e difracção de raio – X.

**Capítulo 2 - MOFs de Zinco (II) e Cádmio (II), com ligandos de bipyridina coordenados com os ácidos 1,4 – Benzenodicarboxílico e o 1,2,4,5 - Benzenotetracarboxílico**

### 2.2.3. Resultados e Discussão

#### 2.2.3.1. Caracterização dos compostos de partida $M(2,2'\text{-bipy})(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ( $M = \text{Zn}^{\text{II}}/\text{Cd}^{\text{II}}$ )

Numa primeira abordagem, efectuou-se uma análise elementar e uma espectroscopia de Infravermelho aos compostos de partida sintetizados, de forma a excluir a presença de impurezas que pudessem vir a afectar as sínteses posteriores.

De seguida, procedeu-se à caracterização dos MOFs **(1)**, **(2)**, **(3)** e **(4)**, começando pelos Testes de Solubilidade e AE, passando pela Espectroscopia de IV, RMN e Difracção Raio – X (de pós e de Cristal Único).

#### 2.2.3.2. Análise Elementar

Na análise elementar dos compostos de partida de  $\text{Zn}^{\text{II}}(2,2'\text{-bipy})(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  e de  $\text{Cd}^{\text{II}}(2,2'\text{-bipy})(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , obtiveram-se os seguintes resultados (Tabela 4):

Tabela 4 - Resultados de Análise Elementar obtidos para o  $\text{Zn}^{\text{II}}(2,2'\text{-bipy})(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Cd}^{\text{II}}(2,2'\text{-bipy})(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

	$\text{Zn}^{\text{II}}(2,2'\text{-bipy})(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$			$\text{Cd}^{\text{II}}(2,2'\text{-bipy})(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$		
	<i>N</i> (%)	<i>C</i> (%)	<i>H</i> (%)	<i>N</i> (%)	<i>C</i> (%)	<i>H</i> (%)
<b>Valor Teórico</b>	15,41	33,03	2,77	13,64	29,25	2,45
<b>AE</b>	14,63	31,36	2,36	13,6	30,3	2,29

Pela observação dos resultados, verifica-se que estes estão em conformidade com os valores teóricos, ou seja, não existem grandes desvios face ao expectável.

#### 2.2.3.3. Espectroscopia de Infravermelho

Os espectros de IV obtidos para os compostos de partida  $\text{Zn}^{\text{II}}(2,2'\text{-bipy})(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  e de  $\text{Cd}^{\text{II}}(2,2'\text{-bipy})(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  foram os seguintes (Figuras 17 – 18):

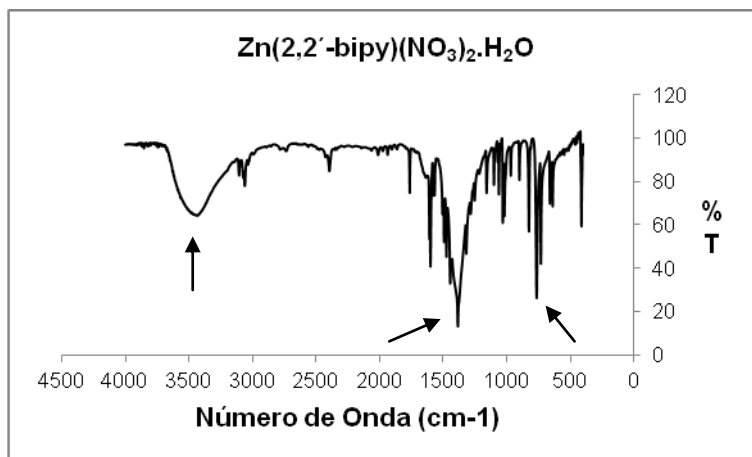


Figura 17 - Espectro de Infravermelho para o composto de partida ZnII(2,2'-bipy)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O

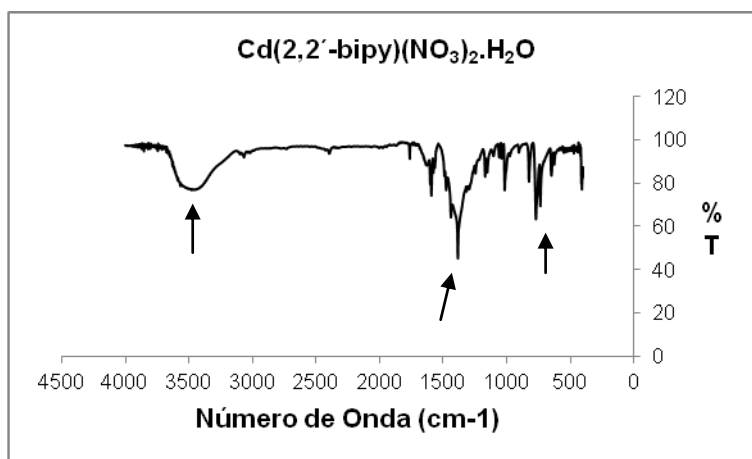


Figura 18 - Espectro de Infravermelho para o composto de partida CdII(2,2'-bipy)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O

A análise por espectroscopia de IV aos compostos torna-se crucial na medida em que, uma vez que os iões dos ligandos presentes nos compostos podem coordenar-se de diversas formas com os iões metálicos, esta torna-se numa importante ferramenta no diagnóstico da natureza da coordenação destes compostos.

Observam-se uma bandas de grande intensidade nos espectros de ambos os compostos aos 3550 – 3200 cm<sup>-1</sup>. Estas são compatíveis com a presença de moléculas de água (OH), bem como, de ligações NH.

A banda de absorção aos 3040 – 3500 cm<sup>-1</sup>, indica a presença de ligações de hidrogénio. No caso do complexo de Zinco, as bandas que surgem aos 3105 – 3035 cm<sup>-1</sup> e aos 1567, 1600 e 765 cm<sup>-1</sup>, são características de absorções da 2,2' – bpy. No caso do complexo de Cádmio, verifica-se essa presença no pico de pequena intensidade aos 3067 cm<sup>-1</sup>, bem como nos picos de média e grande intensidade aos 1593, 1602 e 770 cm<sup>-1</sup>.

**Capítulo 2 - MOFs de Zinco (II) e Cádmio (II), com ligandos de bipyridina coordenados com os ácidos 1,4 – Benzenodicarboxílico e o 1,2,4,5 - Benzenotetracarboxílico**

Assim, verifica-se que a composição dos compostos de partida está de acordo com o que era pretendido obter.

#### 2.2.4. Caracterização dos MOFs (1), (2), (3) e (4)

##### 2.2.4.1. Testes de Solubilidade

Os testes de solubilidade foram efectuados, não só para tentar prever algumas características estruturais dos compostos, bem como, para saber como proceder em métodos de caracterização futuros. É um método de caracterização qualitativo, mas bastante útil para um primeiro entendimento do comportamento e a natureza dos compostos em estudo. Estes testes foram efectuados através da dissolução dos compostos em vários tipos de solventes comerciais mais comumente utilizados em laboratório, do menor para o maior ponto de ebulição.

Verificou-se que os compostos não eram solúveis em nenhum dos solventes (Tabela 5).

Tabela 5 - Testes de Solubilidade efectuados nos compostos (1), (2), (3) e (4)

<b><i>Solvente</i></b>	<b><i>Temperatura de Ebulição (°C)</i></b>	<b><i>Dissolução dos compostos (1), (2), (3) e (4)</i></b>
<b>Etanol</b>	35	Não
<b>Acetona</b>	56	Não
<b>Clorofórmio</b>	61	Não
<b>Metanol</b>	65	Não
<b>Etanol</b>	78	Não
<b>H<sub>2</sub>O</b>	100	Não
<b>Tolueno</b>	111	Não
<b>DMF</b>	153	Não
<b>DMF (a quente)</b>	153	Não
<b>DMSO</b>	189	Não

**Capítulo 2 - MOFs de Zinco (II) e Cádmio (II), com ligandos de bipyridina coordenados com os ácidos 1,4 – Benzenodicarboxílico e o 1,2,4,5 - Benzenotetracarboxílico**

Os testes foram realizados, numa primeira abordagem, não só para ajudar na previsão dos elementos constituintes dos compostos, bem como para possibilitar a posterior análise dos compostos por RMN. Isto porque, para efectuar este tipo de análise, é necessário que os compostos sejam solúveis em solventes deuterados ou clorados.

Dada a visível dificuldade em dissolver os compostos nos solventes mais comuns, o processo foi repetido para uma elevada gama dos mesmos, e verificou-se que nenhum deles era solúvel em nenhum dos solventes comerciais mais comumente utilizados no laboratório.

Assim, tornou-se necessário recorrer à análise por RMN de compostos sólidos. Esta análise não requer que os compostos sejam solúveis em nenhum solvente deuterado ou clorado. A análise foi efectuada a apenas três dos compostos, dado ao facto do aparelho se ter avariado no período em que decorreu a dissertação.

Apesar deste tipo de Testes ter apenas um carácter qualitativo, poderia já prever-se alguns dos obstáculos que viriam posteriormente na análise dos compostos. Uma vez que os compostos não se dissolviam em nenhum dos solventes comuns, o processo de cristalização viria a ser algo moroso e difícil de concretizar.

#### 2.2.4.2. Análise Elementar

Na análise elementar dos compostos, obteve-se os seguintes resultados (Tabela 6):

Tabela 6 - Análise Elementar efectuada nas sínteses dos compostos (1), (2), (3) e (4)

		1ª Síntese			2ª Síntese		
		N (%)	C (%)	H (%)	N (%)	C (%)	H (%)
(1)	Valor Teórico	6,94	53,55	3,50	6,94	53,55	3,50
	AE	4,85	36,58	2,78	6,96	54,13	2,93
(2)	Valor Teórico	7,68	49,41	3,04	7,68	49,41	3,04
	AE	7,62	47,87	3,09	8,74	47,09	3,30
(3)	Valor Teórico	6,22	47,97	3,13	6,22	47,97	3,13
	AE	6,31	47,98	2,97	6,26	47,57	2,80
(4)	Valor Teórico	6,80	43,76	2,69	6,80	43,76	2,69
	AE	6,44	41,35	2,47	6,99	41,43	2,09

Verifica-se, em ambas as sínteses, que os compostos possuíam pequenos desvios face aos valores da literatura.

Essa situação foi mais evidente no caso da presença de N e C, na primeira síntese efectuada ao composto (1), na qual o desvio dos valores face aos valores teóricos é bastante mais significativa. Os valores retratados na Tabela 6 tratam-se, contudo, do resultado da purificação a que o composto foi submetido. O composto foi dissolvido em água e posteriormente em

**Capítulo 2 - MOFs de Zinco (II) e Cádmio (II), com ligandos de bipyridina coordenados com os ácidos 1,4 – Benzenodicarboxílico e o 1,2,4,5 - Benzenotetracarboxílico**

MeOH, com um pequeno aumento de temperatura, de forma a extrair o máximo de impurezas que pudessem existir. Verifica-se desta forma, que o processo de purificação revelou-se insuficiente. Face ao desvio acentuado observável, pode concluir-se que o composto **(1)** obtido na primeira síntese não se trata do composto pretendido.

Na segunda síntese, os desvio dos valores obtidos face aos valores teóricos é bastante menor, o que é um indicador de que a constituição dos compostos será mais fidedigna face aos valores da literatura. Esta redução do desvio poderá relacionar-se com o facto dos compostos terem sido purificados após a síntese, o que minimizou a presença de impurezas, produzindo assim melhores resultados.

**2.2.4.3. Espectroscopia de Infravermelho**

Os espectros de Infravermelho obtidos os compostos, foram os seguintes (Figuras 19 – 25):

- i) Composto **(1)** -  $[\text{Zn}^{\text{II}}(2,2'\text{-bipy})(\text{bdc})(\text{H}_2\text{O})]_n$

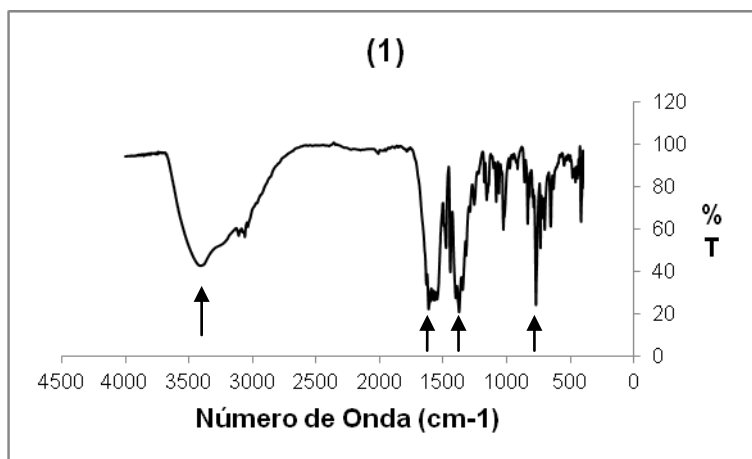


Figura 19 - Espectro de IV referente à primeira síntese do composto **(1)**

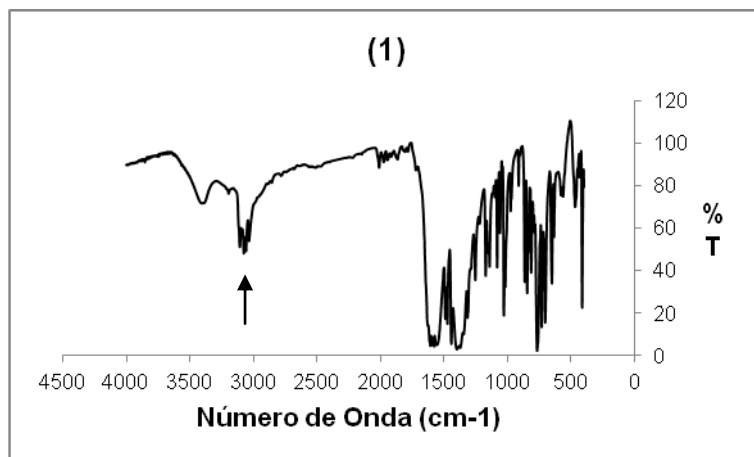


Figura 20 - Espectro de IV referente à segunda síntese do composto **(1)**

ii) Composto **(2)** -  $\text{ZnII}(2,2'\text{-bipy})(\text{btec})_{1/2}(\text{H}_2\text{O})_n$

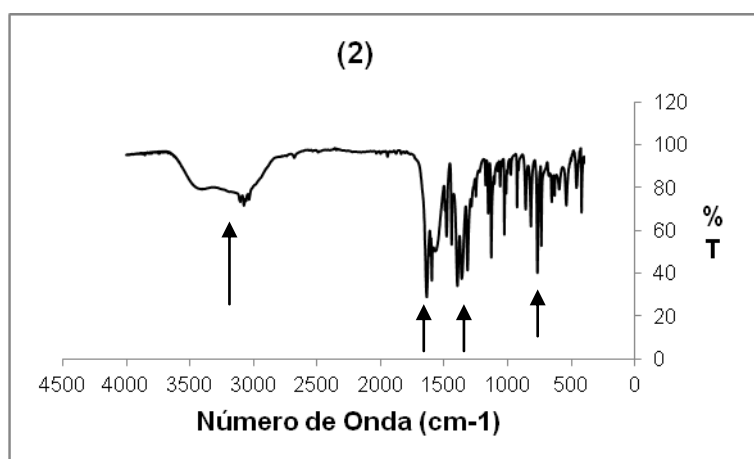


Figura 21 - Espectro de IV referente à primeira síntese do composto **(2)**



**Capítulo 2 - MOFs de Zinco (II) e Cádmio (II), com ligandos de bipyridina coordenados com os ácidos 1,4 – Benzenodicarboxílico e o 1,2,4,5 - Benzenotetracarboxílico**

iii) Composto **(3)** -  $[\text{Cd}^{\text{II}}(2,2'\text{-bipy})(\text{bdc})(\text{H}_2\text{O})]_n$

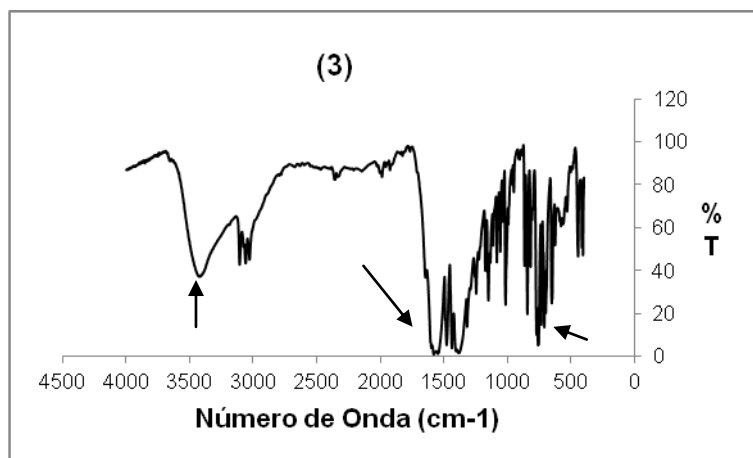


Figura 22 - Espectro de IV referente à primeira síntese do composto **(3)**

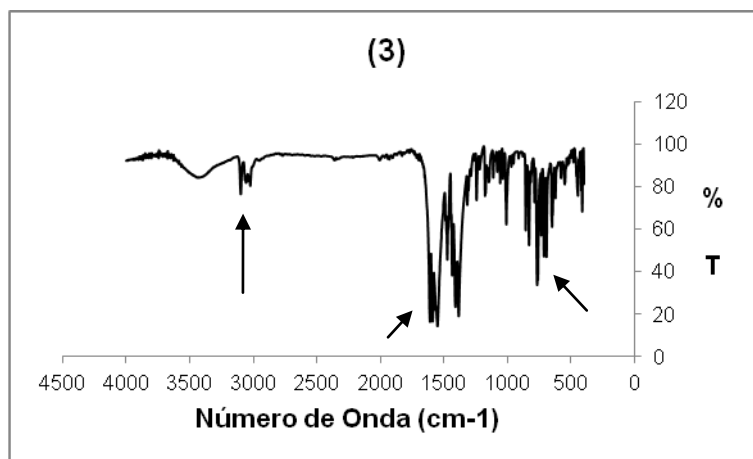


Figura 23 - Espectro de IV referente à segunda síntese do composto **(3)**

iv) Composto **(4)** -  $[\text{Cd}^{\text{II}}(2,2'\text{-bipy})(\text{btec})_{1/2}(\text{H}_2\text{O})]_n$

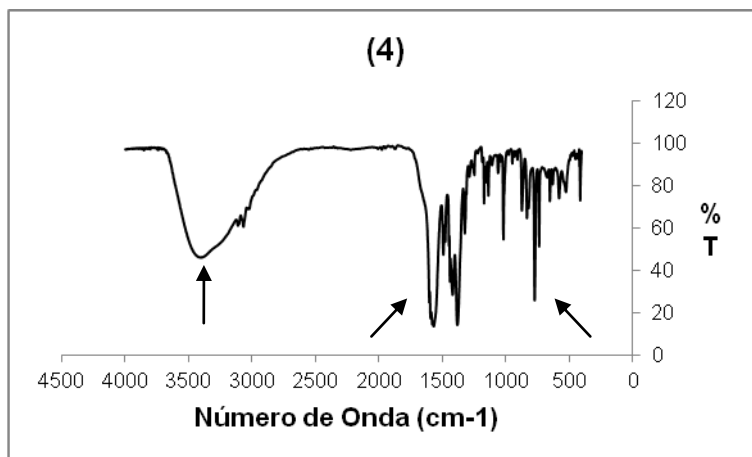


Figura 24 - Espectro de IV referente à primeira síntese do composto **(4)**

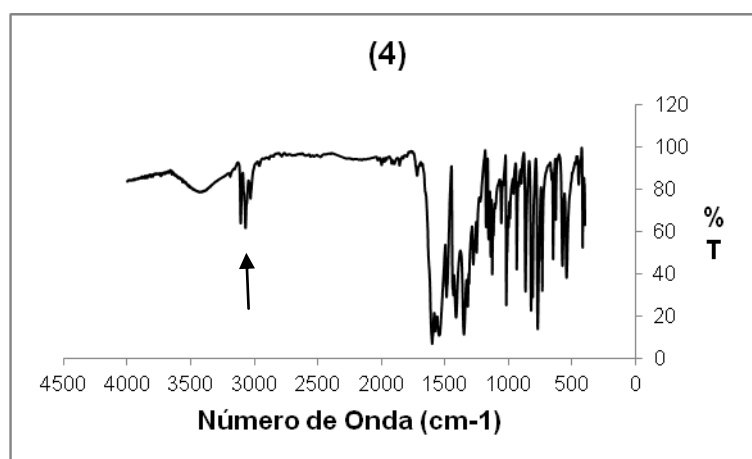


Figura 25 - Espectro de IV referente à segunda síntese do composto **(4)**

Observam-se picos de grande intensidade aos  $1700 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ , que são compatíveis com os grupos de bpy e fenil dos ligandos de carboxilato. As bandas observadas aos  $1570 - 1380 \text{ cm}^{-1}$ , correspondem às ligações  $\text{COO}^-$  dos ligandos. Os picos na regiões entre  $3400 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 700$  e  $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$ , correspondem às moléculas de água coordenadas em diferentes posições da molécula.

#### 2.2.4.4. Espectroscopia RMN de sólidos

Apresentam-se de seguida os espectros de RMN de sólidos, efectuados aos compostos **(2)**, **(3)** e **(4)** (Figuras 26 - 28). Encontra-se também representado um gráfico ilustrativo dos espectros obtidos para os três compostos (Figura 29).

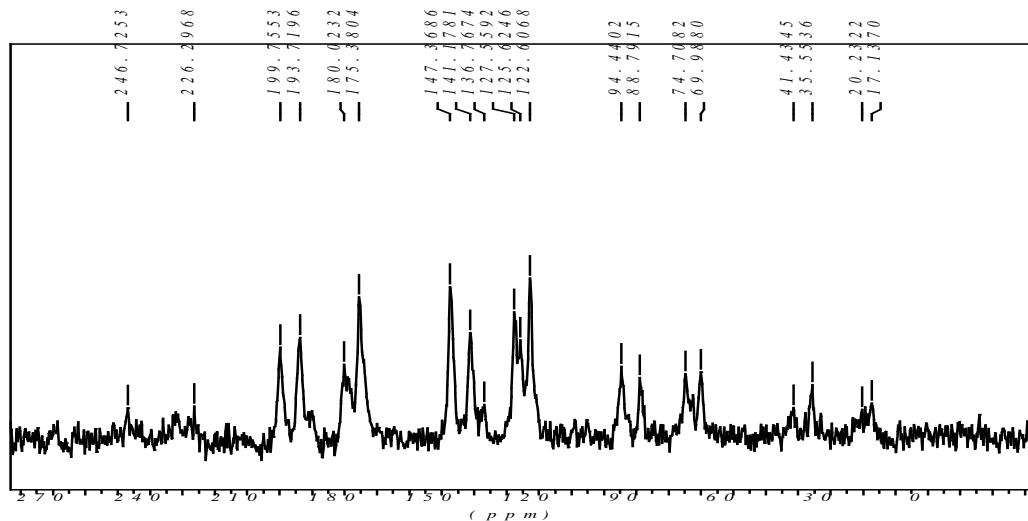


Figura 26 - Espectro de RMN para o composto **(2)**

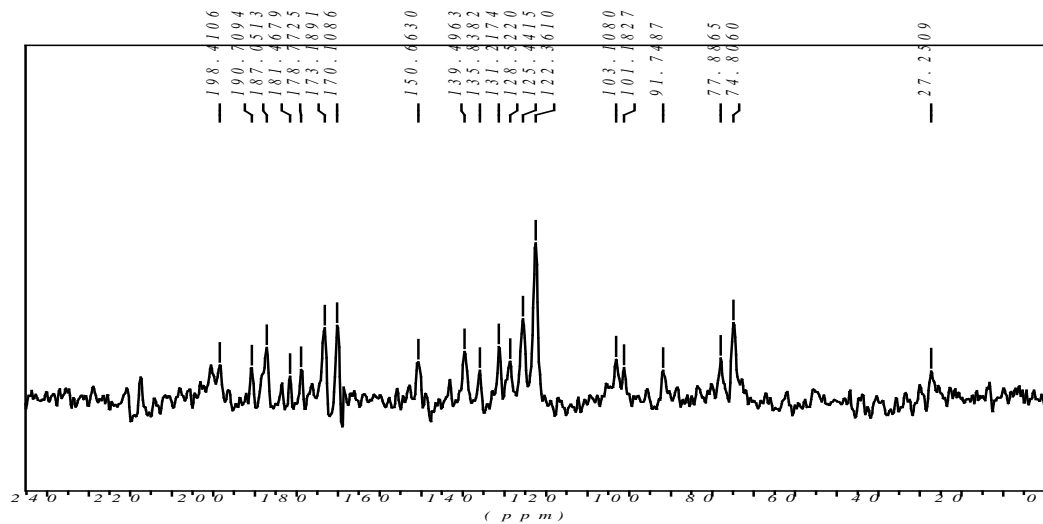


Figura 27 - Espectro de RMN para o composto **(3)**

**Capítulo 2 - MOFs de Zinco (II) e Cádmiio (II), com ligandos de biperidina coordenados com os ácidos 1,4 - Benzenodicarboxílico e o 1,2,4,5 - Benzenotetracarboxílico**

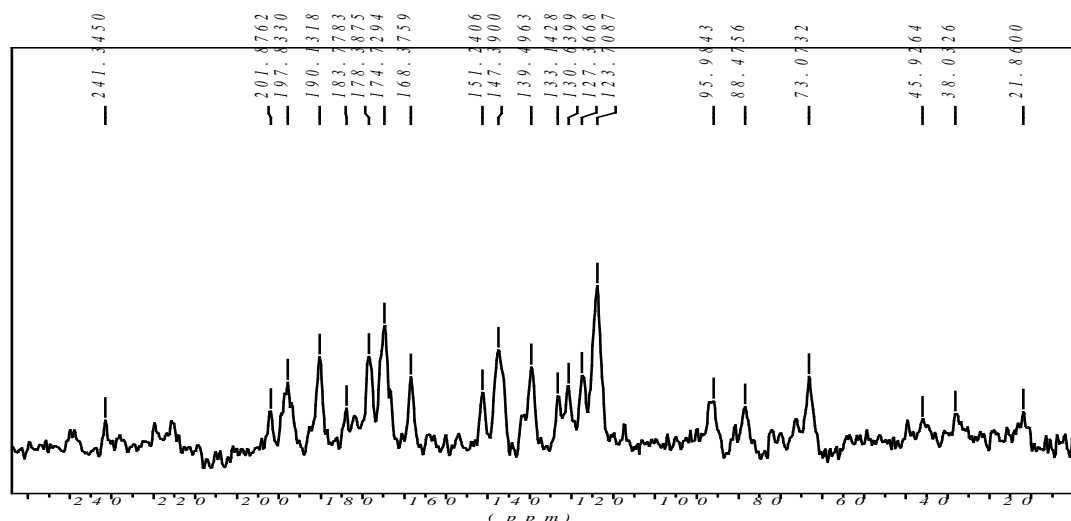


Figura 28 - Espectro de RMN para o composto **(4)**

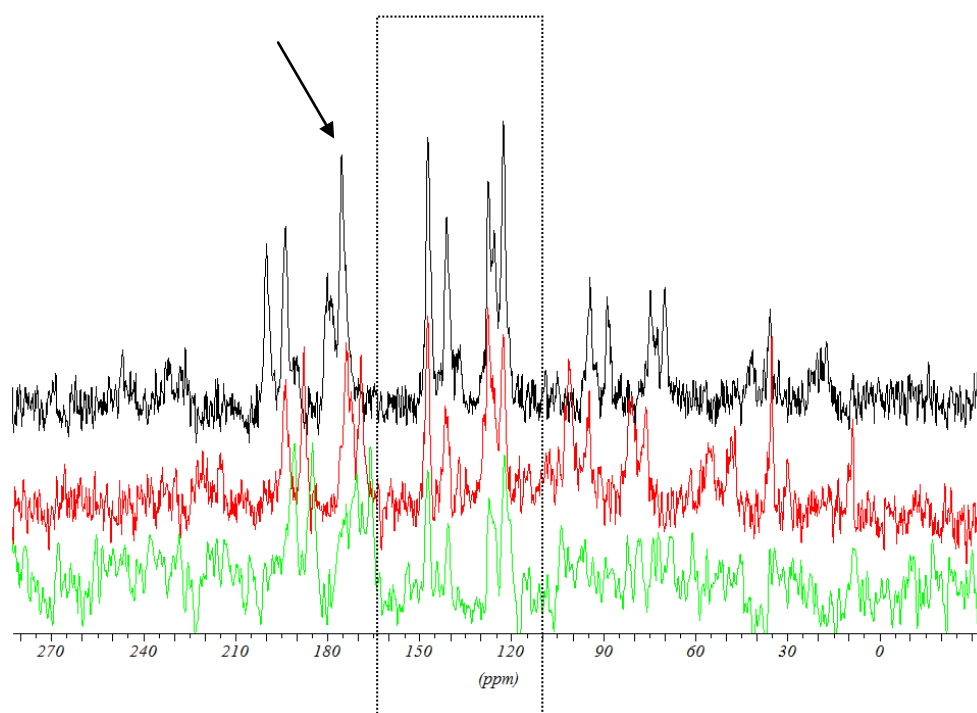


Figura 29 - Espectro de RMN de sólidos, comparativos para os compostos **(2)**, **(3)** e **(4)**. O espectro de cima, representado a preto, corresponde ao composto **(2)**. O espectro do meio, representado a vermelho, corresponde ao composto **(4)**. O espectro de baixo, representado a verde, corresponde ao composto **(3)**. A seta indica a presença do Zinco o que, face aos restantes, permite uma clara distinção dos compostos. O rectângulo corresponde aos picos de maior intensidade dos difractogramas.

Pela observação do Espectro RMN de  $^{13}\text{C}$ , verifica-se a presença das ligações COO- presentes nos ligandos nos picos compreendidos entre os 198,4106 e os 170,1086 ppm. A presença do

**Capítulo 2 - MOFs de Zinco (II) e Cádmio (II), com ligandos de bipyridina coordenados com os ácidos 1,4 – Benzenodicarboxílico e o 1,2,4,5 - Benzenotetracarboxílico**

grupo bpy está evidente nos picos entre os 150,66 e 123 ppm. A presença dos prótons da molécula de água está evidenciada nos picos entre os 102 e os 73 ppm.

**2.2.4.5. Difracção de Raios – X de pós dos compostos (1), (2), (3) e (4)**

Como já foi referido, os compostos obtidos adquiriram um aspecto de pó branco cristalino. Assim, numa primeira abordagem, optou-se por efectuar a caracterização dos mesmos por difracção de raios-X de pós. Uma vez que se tratam de compostos com uma elevada complexidade a nível de estrutura, no equipamento e na base de dados disponível para análise dos mesmos, não existia nenhuma referência passível de comparação a cada um dos compostos. Assim, esta análise não foi possível.

Optou-se então por tentar obter cristais únicos dos compostos, submetendo-os a técnicas de cristalização conhecidas. Após a filtração e secagem dos compostos, armazenou-se o solvente de filtração previamente lavado a – 4 °C. Desta armazenagem, o composto **(1)** gerou cristais únicos das duas sínteses efectuadas, após cerca de duas semanas.

A armazenagem do composto **(3)** a 4 °C, após quatro semanas, gerou igualmente a formação de um pequeno número de cristais, de dimensões muito reduzidas.

Estes, no entanto, revelaram-se insuficientes para a resolução da estrutura do composto, conforme será abordado na alínea seguinte.

Procedeu-se assim à análise dos cristais únicos obtidos, por difracção raio – X de cristal único, conforme o que será exemplificado no ponto seguinte.

**2.2.4.6. Difracção de Raios–X de cristal único do composto (1)**

Após a armazenagem a 4 °C do composto **(1)** durante cerca de duas semanas, observou-se a formação de cristais únicos resultantes de ambas as sínteses efectuadas.

De seguida, observa-se uma fotografia obtida por microscopia electrónica de um dos cristais de **(1)** obtidos (Figura 30).



Figura 30 - Fotografia por microscopia electrónica, do cristal obtido para o composto **(1)**

**Capítulo 2 - MOFs de Zinco (II) e Cádmio (II), com ligandos de bipyridina coordenados com os ácidos 1,4 – Benzenodicarboxílico e o 1,2,4,5 - Benzenotetracarboxílico**

Segue-se a representação das estruturas representativa (Figura 31) e em empacotamento do composto (Figura 32).

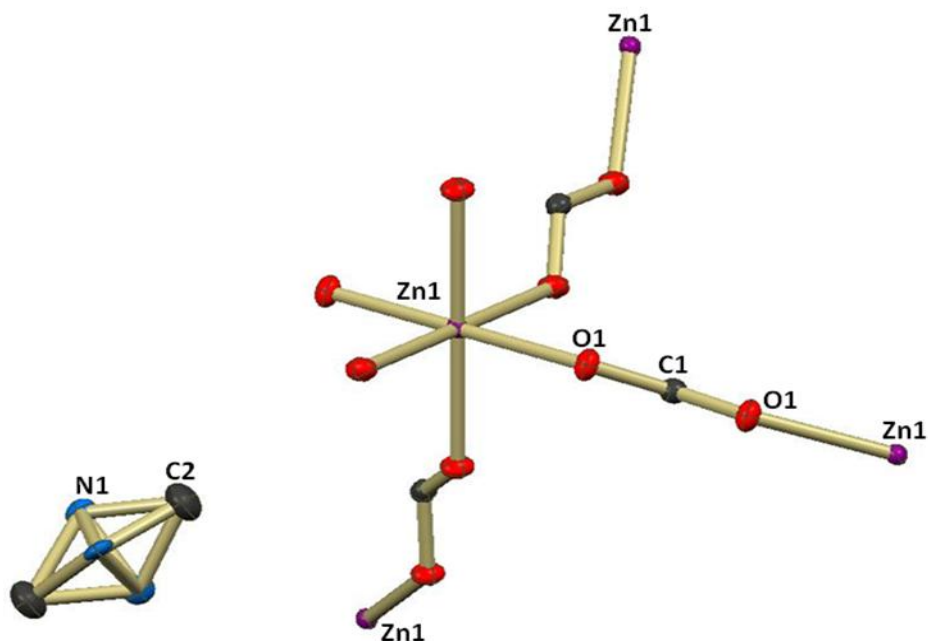


Figura 31 - Estrutura representativa do cristal obtido para o composto (1)

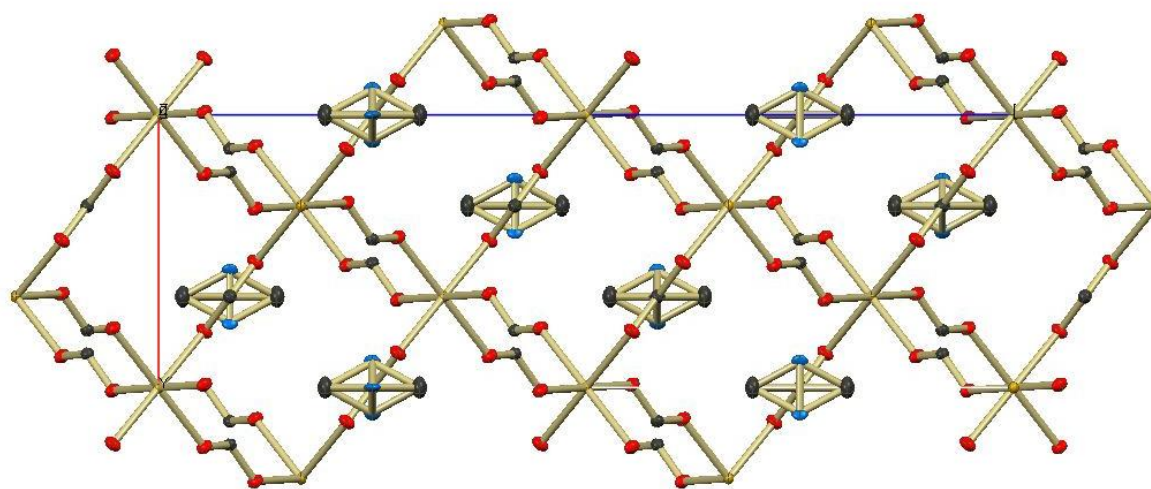


Figura 32 - Estrutura empacotada representativa do cristal obtido para o composto (1)

Os resultados obtidos na análise por difracção de Raios-X de cristal único do composto, encontram-se esquematizados na Tabela 7.

**Capítulo 2 - MOFs de Zinco (II) e Cádmiio (II), com ligandos de biperidina coordenados com os ácidos 1,4 – Benzenodicarboxílico e o 1,2,4,5 - Benzenotetracarboxílico**

Tabela 7 - Resultados obtidos na caracterização por Raio – X de Cristal único para o composto **(1)**. A coluna da esquerda é referente à caracterização do composto na primeira síntese, e a coluna da direita, ao composto da segunda síntese.

Empirical formula	$C_5H_9NO_6Zn$	$C_{68}H_{53}N_{15}O_{13}Zn_2$
Formula weight	244.38	1419.03
Temperature [K]	150(2)	150(2)
Crystal system, space group	Rhombohedral	Monoclinic
Space group	R-3c	Cc
Unit cell dimensions	$a = 8.767(1) \text{ \AA}$ $\alpha = 55.53(1)^\circ$ $b = 8.767(1) \text{ \AA}$ $\beta = 55.53(1)^\circ$ $c = 8.767(1) \text{ \AA}$ $\gamma = 55.53(1)^\circ$	$a = 13.5959(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 23.6806(9) \text{ \AA}$ $\beta = 102.493(2)^\circ$ $c = 22.6608(8) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volume [ $\text{\AA}^3$ ]	427.0(2)	7123.1(5)
Z	2	4
Calculated density [ $\text{g.cm}^{-3}$ ]	1.902	1.323
Absorption coefficient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	2.875	0.744
F(000)	248	2920
Crystal size [mm]	0.04 x 0.04 x 0.04	0.30 x 0.30 x 0.10
$\theta$ range of data collection [ $^\circ$ ]	3.42 to 28.25	2.52 to 25.40
Index ranges	$-10 \leq h \leq 10, -11 \leq k \leq 11, -9 \leq l \leq 11$	$-15 \leq h \leq 16, -28 \leq k \leq 28, -27 \leq l \leq 26$
Reflections collected / unique	2845 / 355 [R(int) = 0.0331]	36376 / 11664 [R(int) = 0.0415]
Completeness to $\theta = 28.25$	100.0%	99.6%

**Capítulo 2 - MOFs de Zinco (II) e Cádmio (II), com ligandos de bipyridina coordenados com os ácidos 1,4 – Benzenodicarboxílico e o 1,2,4,5 - Benzenotetracarboxílico**

<b>Max. and min. transmission</b>	0.8937 and 0.8937	0.9293 and 0.8076
<b>Data / restraints / parameters</b>	355 / 0 / 31	11664 / 2 / 885
<b>Goodness-of-fit on <math>F^2</math></b>	1.253	1.038
<b>Final R indices [<math>I &gt; 2s(I)</math>]</b>	$R_1 = 0.0293$ , $wR_2 = 0.0676$	$R_1 = 0.0432$ , $wR_2 = 0.1053$
<b>R indices (all data)</b>	$R_1 = 0.0319$ , $wR_2 = 0.0681$	$R_1 = 0.0525$ , $wR_2 = 0.1094$
<b>Largest diff. peak and hole [<math>eA^{-3}</math>]</b>	0.370 and -0.524	0.596 and -0.290

O estudo por Difracção de raios – X de cristal único foi efectuado apenas para o composto **(1)**, visto tratar-se o únicos dos quatro compostos que gerou cristais únicos passíveis de se obter um cálculo da estrutura por este método. Os cristais foram gerados nas duas sínteses efectuadas aos compostos, e na Tabela 7 apresentam-se os valores obtidos na resolução da estrutura.

A determinação da estrutura mostra que o composto **(1)** existe como uma cadeia infinita unidimensional coordenada em forma de zig–zag. Cada centro de  $Zn^{II}$  encontra-se rodeado por átomos de Oxigénio provenientes dos dadores de azoto dos anéis da 2,2'– bipyridina, e por átomos de Oxigénio provenientes dos grupos Carboxilato dos ligandos. Nesta estrutura, a molécula de bpy actua como ligando periférico, e previne que a cadeia se desenvolva numa direcção linear. Por essa razão, a cadeia cresce em forma de zig–zag.

Os resultados obtidos porém, ficam aquém do que já foi obtido na literatura para este composto. Os estudos efectuados indicam que o mesmo existe como uma cadeia de coordenação infinita unidimensional neutra, e em forma de zig–zag. No entanto, cada centro de  $Zn^{II}$  encontra-se rodeado por dois dadores de azoto do anel da 2,2'– bipyridina, e por dois átomos de oxigénio dos grupos carboxilato de duas moléculas diferentes de ácido tereftálico, coordenadas com uma molécula de água numa geometria pentacoordenada.

#### 2.2.4.7. Difracção de Raios – X de Pós

Esta caracterização foi possível devido ao facto de se terem obtido cristais únicos viáveis para leitura do composto **(1)** pois, como já foi referido, não existia na base de dados do sistema qualquer composto passível de comparação com os compostos sintetizados nesta dissertação.



**Capítulo 2 - MOFs de Zinco (II) e Cádmio (II), com ligandos de bipyridina coordenados com os ácidos 1,4 - Benzenodicarboxílico e o 1,2,4,5 - Benzenotetracarboxílico**

Assim, obtiveram-se os seguintes difractogramas para o composto **(1)** (Figura 33):

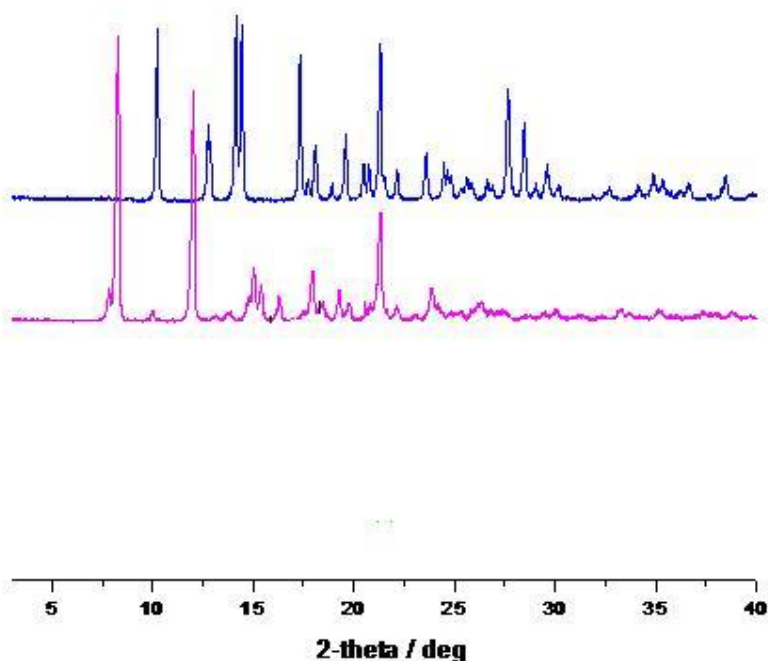


Figura 33 - Difractogramas obtidos para o composto **(1)**. A azul e acima está representado o composto resultante da primeira síntese. O difractograma rosa, que se encontra abaixo, representa o composto sintetizado na segunda síntese.

Relativamente ao composto **(3)**, a célula unitária foi determinada por cristal único, mas a difracção mostrou-se insuficiente para resolução da estrutura, de forma a iniciar-se os cálculos de indexação do difractograma experimental.

Assim, a indexação da malha foi determinada por Raios-X de pó, utilizando a malha determinada a partir do cristal único como ponto de partida para o refinamento.

Os resultados obtidos para o composto **(3)** encontram-se esquematizados na Tabela 8.

Tabela 8 - Resultados obtidos na difracção Raios-X de pós, para o composto **(3)**

	Zer o	$\lambda$	a	b	c	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	Vol.
<b>Malha refinada</b>	0	1.541	80.297	134.975	194.004	96.89	94.05	91.6	2080.8
<b>Erros associados ao refinamento</b>	0	0	0.0149	0.024	0.0416	0.114	0.17	0.163	

Relativamente ao composto **(4)**, não foi possível a determinação da célula unitária através de cristal único, devido à ausência de cristais únicos para iniciar os cálculos de indexação do difractograma experimental.

**Capítulo 2 - MOFs de Zinco (II) e Cádmio (II), com ligandos de bipyridina coordenados com os ácidos 1,4 – Benzenodicarboxílico e o 1,2,4,5 - Benzenotetracarboxílico**

A difracção de raio – X de Pós foi uma caracterização algo difícil de se efectuar devido à obrigatoriedade em se obter cristais únicos do composto, de forma a que estes pudessem ser comparados com os difractogramas obtidos para os pós do mesmo composto.

No caso do composto sintetizado na primeira síntese, verifica-se a presença de três picos de grande intensidade aos 10, 15 e  $\sim 21^\circ 2\theta$ ; enquanto que na segunda síntese esses picos evidenciam-se aos 8, 13 e  $\sim 21^\circ 2\theta$ .

### 3. Conclusão dos Resultados

Neste capítulo procedeu-se à síntese dos compostos  $[\text{Zn}(2,2'\text{-bpy})(\text{bdc})(\text{H}_2\text{O})]_n$  **(1)**,  $[\text{Zn}(2,2'\text{-bpy})(\text{bttec})_{1/2}(\text{H}_2\text{O})]_n$  **(2)**,  $[\text{Cd}(2,2'\text{-bpy})(\text{bdc})(\text{H}_2\text{O})]_n$  **(3)** e  $[\text{Zn}(2,2'\text{-bpy})(\text{bttec})_{1/2}(\text{H}_2\text{O})]_n$  **(4)**.

De acordo com os resultados apresentados, conclui-se que estes foram bastante satisfatórios, face à problemática que se prende com a síntese e, sobretudo, com a caracterização deste tipo de compostos.

Após efectuada a síntese, os compostos adquiriram a forma de um pó branco, e verificou-se a presença de cristais únicos de cor púrpura nos compostos **(1)**, **(3)** e **(4)**. No entanto, apenas o composto **(1)** gerou cristais passíveis de serem observados e caracterizados por difracção de Raios-X de cristal único.

Esta técnica é uma das técnicas mais utilizadas e exploradas no estudo dos MOFs, uma vez que é a única ferramenta que prevê a estrutura tridimensional que é característica dos MOFs.

Uma das grandes questões deste trabalho experimental foi precisamente a formação de cristais únicos. Os quatro compostos gerados obtiveram um aspecto de pó amorfo e, para possibilitar a formação de cristais únicos, teve de submeter-se as soluções a temperaturas de 4 °C e inferiores.

Uma vez que, os cristais únicos gerados são provenientes do solvente de filtração e não são produto da síntese propriamente dita, não é possível afirmar que os produtos obtidos sejam os pretendidos e que os cristais únicos gerados sejam fiéis à estrutura do composto.

O processo de cristalização é também bastante lento e moroso e só se observa resultados ao fim de algumas semanas, muitas vezes submetendo os compostos a temperaturas cada vez menores, de forma a poder observar-se a formação de cristais que, muitas vezes, não são viáveis para a previsão da estrutura.

Isso está patente no facto de, apesar de se ter obtido cristais de todos os compostos, os únicos viáveis para estudo da estrutura foram os obtidos para o composto **(1)**.

Como se verifica, a estrutura explícita nas Figuras 31 e 32 obtida para o composto, é bastante diferente da obtida na Figura 34, que abaixo se apresenta.

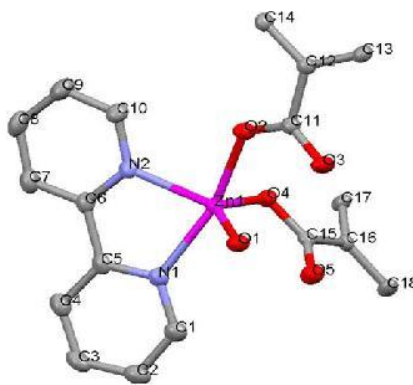
**Capítulo 2 - MOFs de Zinco (II) e Cádmio (II), com ligandos de bipyridina coordenados com os ácidos 1,4 – Benzenodicarboxílico e o 1,2,4,5 - Benzenotetracarboxílico**

Figura 34 - Estrutura do composto (1) [10]

Isto porque, o Zinco encontra-se coordenada com os átomos de Azoto da bipyridina, algo que não se verifica no caso da estrutura obtida.

No caso de estudo verifica-se que, os átomos de Azoto da bipyridina coordenam-se com os Oxigénios presentes na extremidade do complexo que, por sua vez, estão coordenados com o Metal.

Apesar de ser ter formado um composto diferente do obtido na literatura pode concluir-se que, sem dúvida que existe a formação de uma rede unidimensional coordenada entre o grupo bipyridina isolado, e o ião Metálico coordenado com o grupo carboxilato, ou seja, existe a formação de um MOF de diferentes características estruturais relativamente ao que já existe na literatura para o mesmo composto.

Assim, conclui-se que, apesar de se estar na presença da síntese de quatro compostos distintos, cujos ligandos se encontram coordenados com centros metálicos de Zinco e Cádmio, apenas pode concluir-se com alguma certeza a formação de um MOF de Zinco, coordenado com um ácido dicarboxílico e a bipyridina.

A problemática desta conclusão prende-se com o facto do trabalho de síntese não ser algo linear, e cujas pequenas variações podem gerar um sem número de espécies secundárias, que podem vir a interferir nas etapas posteriores de síntese, gerando assim, novos produtos diferentes do expectável.

Apesar da síntese destes MOFs ser não ter grandes manipulações de temperatura nem de pressão, apesar de ser ter purificado os compostos de partida ao máximo antes da síntese dos compostos propriamente ditos, verificou-se pelas caracterizações efectuadas, que poderá ter havido a presença de impurezas no produto final, conforme o que foi obtido na estrutura do composto **(1)**.

**Capítulo 2 - MOFs de Zinco (II) e Cádmio (II), com ligandos de bipyridina coordenados com os ácidos 1,4 – Benzenodicarboxílico e o 1,2,4,5 - Benzenotetracarboxílico**

Assim, apesar dos MOFs serem sem dúvida, uma espécie de compostos em expansão e com diversas aplicações, possuem várias problemáticas associadas nomeadamente, na síntese e previsão da estrutura, as quais poderão ser ultrapassadas efectuando várias sínteses de um mesmo composto, algo que não foi possível no presente trabalho prático, devido ao tempo disponível para a conclusão do mesmo.

Garantindo que se efectuam várias sínteses, com os devidos cuidados associados, pode assegurar-se a formação de vários cristais que poderão ser viáveis para a previsão da estrutura.

## **CAPÍTULO 3**

---

### **MOFs de Cobalto (II), Ferro (II) e Crômio (II) com os ligandos 1,4 - Bis(4' - Pirazolilo)Benzeno e $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2](\text{COO})_3$**

## 1.Introdução

Neste capítulo, procedeu-se à síntese dos compostos com a seguinte composição: **(5)**  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{BPB}).3\text{DMF}]$  [13], **(6)**  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{BPB}).3\text{DMF}]$ , **(7)**  $[\text{Cr}^{\text{II}}(\text{BPB}).3\text{DMF}]$  e **(8)**  $[\text{Co}[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2](\text{COO})_3]$  [26] **(9)**  $[\text{Fe}[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2](\text{COO})_3]$ .

Estes compostos foram preparados através da reacção solvotérmica do Nitrato de Cobalto hexahidratado e do Cloreto de Ferro tetrahidratado com o ligando  $\text{H}_2\text{BPB}$  e com o  $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2](\text{COO})_3$ ; e do Cloreto de Crómio hexahidratado com o  $\text{H}_2\text{BPB}$ .

A síntese dos compostos de Cobalto e Ferro com o ligando  $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2](\text{COO})_3$  foi efectuada, não só para tentar obter um melhor rendimento na reacção, mas também, de forma a simplificar a síntese, e minimizar as variáveis que podem interferir no produto final da reacção.

## 2. Síntese dos MOFs de Cobalto (II), Ferro (II) e Crómio (II) com o ligando de 1,4 – Bis(4'-pirazolilo)benzeno

### 2.1. Materiais e Técnicas

Foram utilizados reagentes de pureza A.R, obtidos através de fontes comerciais (Sigma – Aldrich, Merk), sem ser necessário purificação posterior.

Para além da utilização do material corrente utilizado em laboratório, as caracterizações aos compostos foram efectuadas recorrendo a vários aparelhos de análise, que serviram de suporte à obtenção dos resultados obtidos.

As análises elementares foram obtidas no aparelho PerkinElmer PE 2400 Series II, conforme o que já foi exemplificado no Capítulo 2 (Figura 11).

A análise por RMN de líquidos, foi efectuada num espectrofotómetro Rucker Avance II+ de 300 MHz, que funciona numa gama de temperaturas dos -100 a 150 °C, com sistema operativo Topspin 2.1, ideal para a caracterização de compostos orgânicos e organometálicos de pequenas e médias dimensões (Figura 35). Realizaram-se espectros de  $^{13}\text{C}$  e de  $^1\text{H}$  para os compostos de partida, utilizando DMSO como solvente.



Figura 35 - Espectrofotómetro Rucker Avance II+ 300

A difracção de raio – X de cristal único foi efectuada num difractómetro Bruker AXS-KAPPA APEX II, utilizando radiação Mo-  $K\alpha$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) de grafite monocromada (Capítulo 2, Figuras 14 – 15). Foi recolhida uma esfera de dados a 150(2) K, com scans omega de 0,5° por frame. Os parâmetros da célula foram obtidos recorrendo ao software Bruker SMART ou Bruker APEX2, e foram refinados utilizando Bruker SAINT em todas as reflexões observadas. As correções de absorção foram aplicadas, utilizando SADABS [20]. A solução estrutural e o respectivo refinamento foram efectuados por métodos directos, recorrendo aos programas SIR2004 [21] and SHELXS-97 [22], incluindo ambos o pacote de programas WINGX-Version 1.80.05. [23] Os átomos não hidrogenados foram refinados anisotropicamente. Todos os



**Capítulo 3 – MOFs de Cobalto (II), Ferro (II) e Crômio (II) com os ligandos 1,4 – Bis(4'-Pirazolilo)Benzeno e  $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2](\text{COO})_3$**

Hidrogénios foram inseridos em posições idealizadas que permitissem a leitura refinada do átomo de Carbono vizinho. No composto **(5)**, os átomos N- H do catião dimetilamónio, não foram incluídos devido à elevada desordem observada. Os ângulos de torsão e os parâmetros geométricos foram calculados utilizando o SHELX. [24] As ilustrações das estruturas moleculares foram efectuadas no software ORTEP3v2. [27]

## 2.2. Método Experimental

### 2.2.1. Preparação do Ligando 1,4 – Bis(4'-pirazolilo)benzeno ( $\text{H}_2\text{BPB}$ ) [13]

Num *gobelet*, preparou-se o complexo de *Vilsmeier* adicionando 11 mL de Oxicloreto de Fósforo (0,12 mol) a 11,4 mL de DMF (0,15 mol), em agitação, a 0 °C. Obteve-se um composto amarelado de consistência gelatinosa.

Num balão volumétrico de 250 mL, adicionou-se 3,80 g de Ácido Fenilenodiacético (20 mmol) a 10 mL de DMF. Adicionou-se o complexo de *Vilsmeier* preparado anteriormente a esta mistura. Colocou-se a mistura resultante em agitação e a refluxo a 70 °C, *overnight*. Obteve-se um composto de cor avermelhada e consistência igualmente gelatinosa.

Num *gobelet*, preparou-se uma solução de NaOH em 100 g de gelo picado, a pH = 14. Adicionou-se a mistura anterior a esta preparação e filtrou-se a mistura resultante a vácuo. Transferiu-se a solução resultante para um balão de fundo redondo de 250 mL e concentrou-se a mesma recorrendo à evaporação no rotavapor, num banho a 70 °C, durante 1h40 minutos.

Adicionou-se à mistura resultante, 100 mL de Etanol e colocou-se em refluxo a 80 °C. Ocorreu a formação de um precipitado branco e a solução homogeneizou.

De seguida, efectuou-se uma filtração a quente, da qual resultou um sólido esbranquiçado e um filtrado de cor avermelhada. Adicionou-se 5 mL de Hidrato de Hidrazina ao filtrado e colocou-se a mistura em refluxo a 120 °C, durante 3h15 minutos.

O processo de síntese encontra-se evidenciado na Figura 36.



Figura 36 - Formação do ligando  $\text{H}_2\text{BPB}$ : a) Complexo de Vilsmeier, DMF, 70 °C, 18h; b) Hidrato de Hidrazina, EtOH, refluxo, 3h

**Capítulo 3 – MOFs de Cobalto (II), Ferro (II) e Crómio (II) com os ligandos 1,4 – Bis(4'-Pirazolilo)Benzeno e  $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2](\text{COO})_3$** 

Filtrou-se o composto resultante numa placa de porosidade 3, e lavou-se o mesmo com Etanol e Éter Dietílico. Verificou-se que o composto adquiriu uma consistência bastante caramelizada, de cor alaranjada, e de difícil manuseamento.

Assim, procedeu-se a vários tipos de métodos de forma a tornar o composto com uma consistência de pó solto, de forma a facilitar futuras operações com o mesmo.

A primeira abordagem implicou a dissolução do ligando em alguns solventes comuns. Nesta abordagem observou-se a formação de uma grande quantidade de ligando, superior ao obtido na literatura, o que fez com que, numa segunda abordagem, se procedesse à sua purificação. O ligando foi caracterizado por AE (Tabela 9) e por RMN de Líquidos (Figuras 38 – 39).

i) *Abordagem 1: Testes de Solubilidade*

Efectuaram-se testes de solubilidade para tentar dissolver o composto num solvente de forma a retirar quaisquer impurezas que pudessem estar presentes.

Após a realização dos testes, dissolveu-se o composto em DMSO, e deixou-se em agitação overnight. Secou-se o composto à linha de vácuo e não se verificaram alterações na sua consistência caramelizada.

Assim, procedeu-se à dissolução do mesmo em Hexano. Verificou-se, após 5 dias, a formação de pequenos agregados amarelo – claro. De seguida, filtrou-se, lavou-se o composto com Etanol e Éter Dietílico e secou-se à linha de vácuo.

Obteve-se 4,26 g de composto, correspondente a um rendimento de aproximadamente 40 %.

ii) *Abordagem 2: Purificação do Ligando H<sub>2</sub>BPB*

Procedeu-se à purificação do mesmo recorrendo a um número variado de técnicas.

Num schlenk, dissolveu-se o composto em DMSO a quente, e deixou-se em agitação a 85 °C. Obteve-se um solvente de cor alaranjada e um precipitado branco, o que sugere que as impurezas foram em parte removidas pela formação deste sal. Filtrou-se o composto a quente e evaporou-se o filtrado num evaporador rotativo, a 80 °C, durante 2h15 minutos.

Secou-se o composto na linha de vácuo, e verificou-se a formação de um óleo alaranjado.

Desta forma, recorreu-se à técnica da Congelação/ Descongelação na linha de vácuo e de azoto de forma a solidificar o composto. Não se verificou alterações.

Assim, de forma a secar o composto o mais possível de forma a torná-lo novamente sólido, colocou-se o mesmo em agitação *overnight* em Diclorometano. Após a decantação e secagem em linha de vácuo, não se verificaram alterações na consistência oleosa do composto.

**Capítulo 3 – MOFs de Cobalto (II), Ferro (II) e Crômio (II) com os ligandos 1,4 – Bis(4'-Pirazolilo)Benzeno e  $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2](\text{COO})_3$** 

Desta forma, secou-se Metanol em *sieves* de  $\text{H}_2\text{Ca}$  *overnight*, e procedeu-se ao refluxo do ligando com o Metanol seco em agitação, durante 5 horas. Decantou-se o Metanol e secou-se o composto na linha de vácuo. Após a aplicação da técnica de Congelação/ Descongelção em linha de vácuo e em linha de azoto, verificou-se a formação de um composto sólido amarelo pálido.

Obteve-se cerca de 0,0281 g de Ligando correspondente a um rendimento de aproximadamente 3%.

**2.2.2. Síntese dos compostos (5) [13], (6) e (7)**

Numa ampola de vidro, colocou-se 0,0407 g de Nitrato de cobalto hexahidratado ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (137  $\mu\text{mol}$ ) e 0,0129 g de ligando  $\text{H}_2\text{BPB}$  (38  $\mu\text{mol}$ ).

Na mesma, adicionou-se 4 mL de DMF (obteve-se solução de cor avermelhada), seguida de 0,06 mL de uma solução previamente preparada de HCl a 37 % (a solução ficou azul).

Selou-se a ampola à temperatura ambiente, e mergulhou-se a mesma num banho de óleo a 40 °C. Monitorizou-se a temperatura durante 4 dias, dos 40 °C aos 120 °C, com variações de aproximadamente 5 °C/ hora.

No final deste tempo, observou-se a formação de um precipitado azul, sem formação de cristais (Figura 37).



Figura 37 - Pormenor da ampola selada, contendo a solução de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  +  $\text{H}_2\text{BPB}$

Repetiu-se novamente o procedimento, e observou-se a formação de uma pequena quantidade de precipitado azul, com cristais púrpura.

O procedimento foi igualmente repetido para o 0,0440 g de Cloreto de ferro tetra hidratado ( $\text{Fe}(\text{Cl})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) e para 0,0430 g de Cloreto de Crômio hexahidratado ( $\text{Cr}(\text{Cl})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), no entanto, o composto de Ferro gerou um precipitado amarelo (consistente com a oxidação do composto) e o composto de Crômio não gerou qualquer precipitado ou cristais.

**Capítulo 3 – MOFs de Cobalto (II), Ferro (II) e Crómio (II) com os ligandos 1,4 – Bis(4'-Pirazolilo)Benzeno e  $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2](\text{COO})_3$**

**2.2.3. Síntese dos MOFs de Cobalto (II) e Ferro (II) com o ligando  $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2](\text{COO})_3$**

**2.2.3.1. Preparação do composto de partida  $\text{NaCHOO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$**

Num gobelet, dissolveu-se 40 g de NaOH em 37 mL de COOH, em agitação. Adicionou-se a mistura resultante a 18 mL de  $\text{H}_2\text{O}$ .

**2.2.3.2. Síntese dos Compostos (8) [6] e (9)**

Numa ampola de vidro, adicionou-se 0,0207 g (1 mmol) de Nitrato de cobalto hexahidratado ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) a 0,0203 g (3 mmol) de  $\text{NaCHOO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 0,00814 g (1 mmol) de  $\text{Me}_2\text{NH}_2\text{Cl}$ , 8 mL de DMF e 8 mL de  $\text{H}_2\text{O}$ .

Vedou-se a ampola à temperatura ambiente e mergulhou-se a mesma num banho de óleo, em refluxo, a 140 °C, durante 2 dias.

Verificou-se a formação de um precipitado preto junto das paredes da ampola, no entanto, esta foi diminuta, não possibilitando efectuar qualquer caracterização. Formou-se também um pequeno número de cristais.

Repetiu-se o procedimento para 0,0202 g (1 mmol) de Cloreto de ferro tetra hidratado ( $\text{Fe}(\text{Cl})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) e verificou-se a formação de um precipitado laranja, que indica que o Ferro oxidou. Filtrou-se e lavou-se o precipitado com EtOH e  $\text{H}_2\text{O}$ .

## 2.3. Resultados e Discussão

### 2.3.1. Caracterização do ligando $\text{H}_2\text{BPB}$

#### 2.3.1.1. Análise Elementar

Tabela 9- Análise Elementar efectuada no Ligando  $\text{H}_2\text{BPB}$ , na síntese antes, e após a purificação

	<b>N (%)</b>	<b>C (%)</b>	<b>H (%)</b>
<b>Valor Teórico</b>	26,65	68,56	4,79
<b>1ª Análise</b>	16,95	7,19	6,05
<b>2ª Análise (Após purificação)</b>	6,15	16,49	4,24

Verifica-se que a AE produziu resultados aquém dos resultados existentes na literatura. Apenas a percentagem de prótons se mostrou próxima dos valores que se pretendia obter, ao passo que a percentagem de Carbonos e Azoto, ficou muito distante do expectável.

#### 2.3.1.2. Espectroscopia RMN de Líquidos

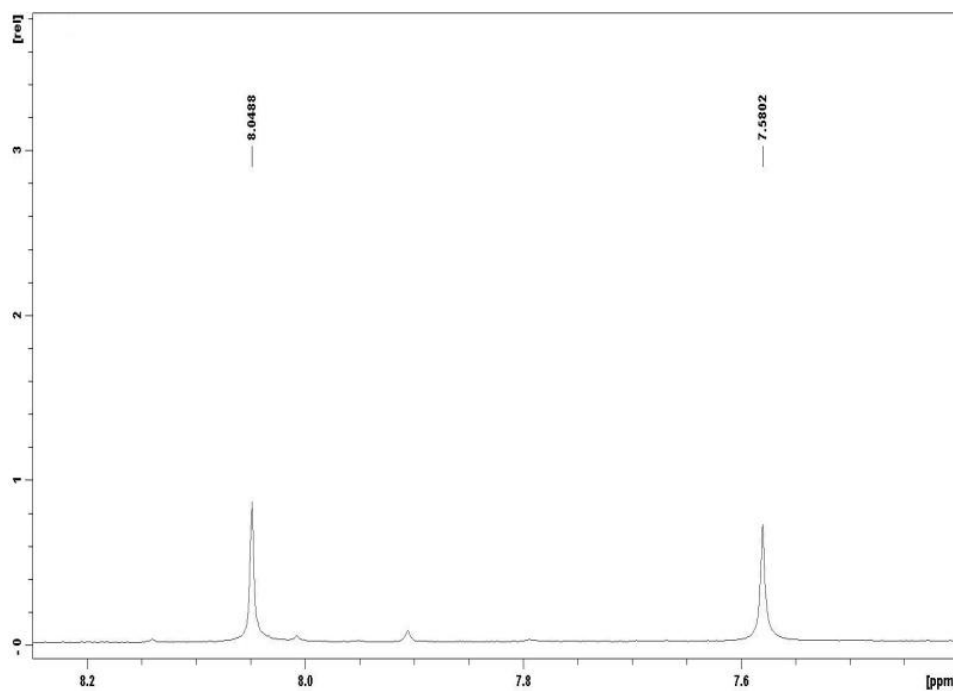


Figura 38- Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para o Ligando  $\text{H}_2\text{BPB}$

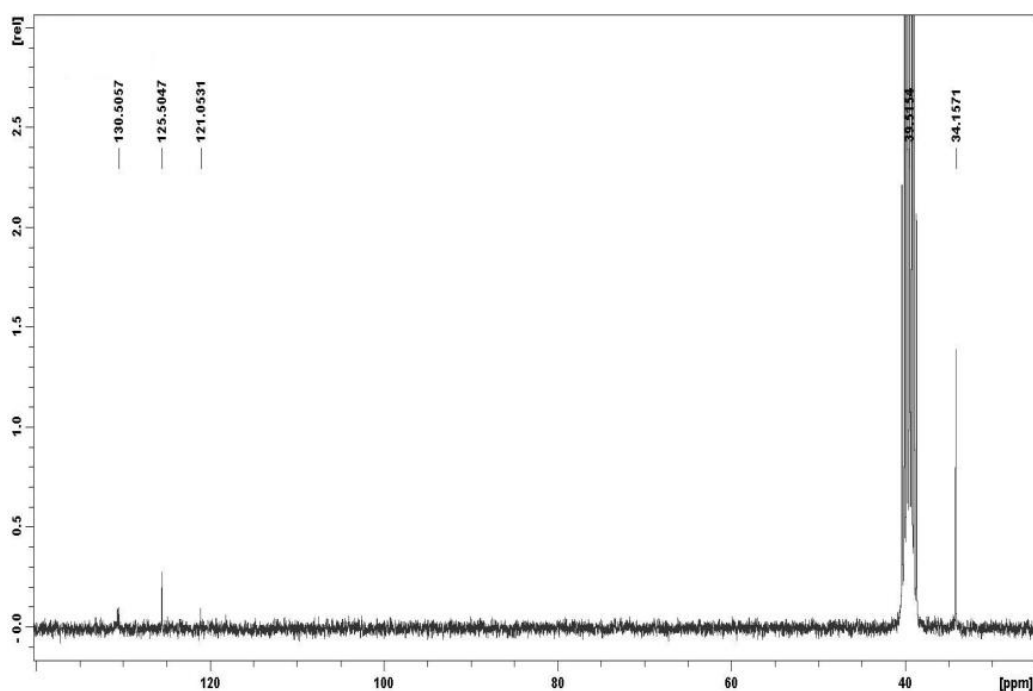


Figura 39 - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para o Ligando  $\text{H}_2\text{BPB}$

Relativamente à análise por RMN de líquidos, verifica-se a presença de quatro prótons do grupo de pirazolil, bem como quatro prótons do grupo benzénico. Assim, pode constatar-se que o ligando poderá ter as características estruturais expectáveis.

### 2.3.2. Caracterização do composto de Cobalto com $\text{H}_2\text{BPB}$

#### 2.3.2.1. Difracção Raios – X de cristal único para o composto **(5)** $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{BPB}).3\text{DMF}]$

Ocorreu a formação de cristais únicos, de cor púrpura, para o composto **(5)**. Apesar de se terem formado um pequeno número de cristais únicos do composto **(8)**, estes não se mostraram viáveis para a leitura e interpretação da estrutura do composto.

Assim, de seguida, apresenta-se uma fotografia obtida por microscopia electrónica de um cristal obtido para **(5)** (Figura 40), bem como as estruturas obtidas por difracção de Raio – X de cristal único, simples (Figura 41) e em empacotamento (Figura 42), representativa do mesmo.

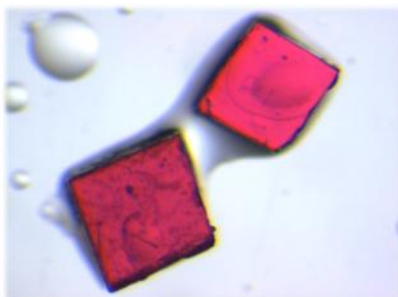


Figura 40 - Fotografia por microscopia electrónica, do cristal obtido de  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{BPB}).3\text{DMF}]$

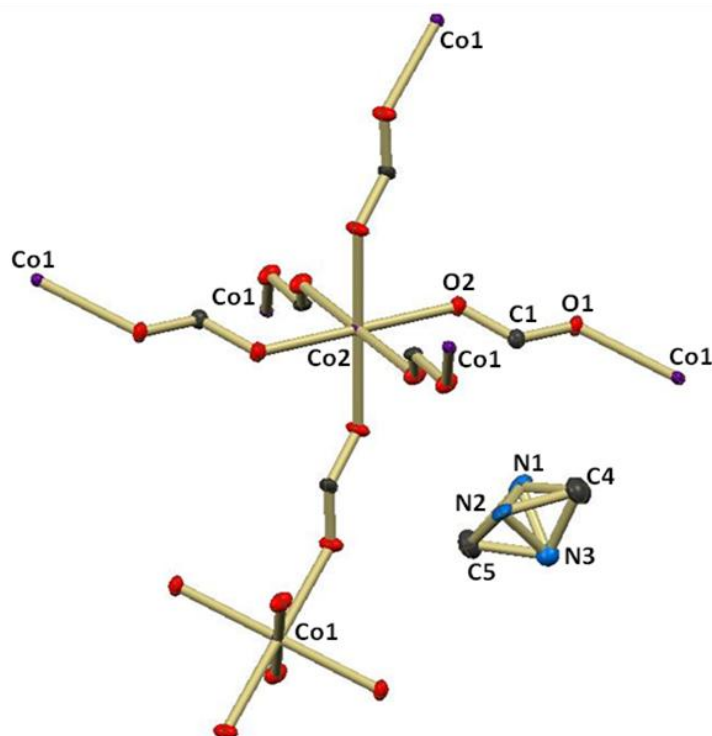


Figura 41 - Estrutura representativa do cristal obtido de  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{BPB}).3\text{DMF}]$

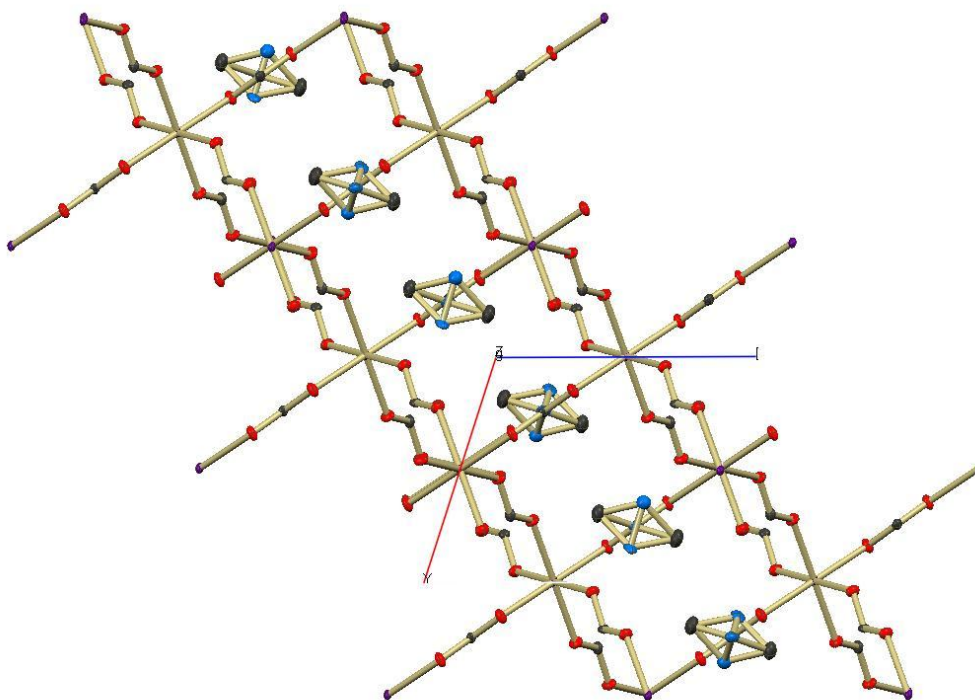


Figura 42 - Estrutura empacotada representativa do cristal obtido de  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{BPB}).3\text{DMF}]$

Os resultados obtidos na análise por difração raio – X de cristal único do composto **(5)**, encontram-se esquematizados na Tabela 10.

Tabela 10 – Dados obtidos na resolução da estrutura de  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{BPB}).3\text{DMF}]$

<b>Empirical formula</b>	<b><math>\text{C}_5\text{H}_9\text{CoNO}_6</math></b>
<b>Formula weight</b>	237.92
<b>Temperature [K]</b>	150(2)
<b>Crystal system, space group</b>	Rhombohedral
<b>Space group</b>	R-3c
<b>Unit cell dimensions</b>	$a = 8.7496(11) \text{ \AA} \quad \alpha = 55.53(1)^\circ$
	$b = 8.7496(11) \text{ \AA} \quad \beta = 55.53(1)^\circ$
	$c = 8.7496(11) \text{ \AA} \quad \gamma = 55.53(1)^\circ$



**Capítulo 3 – MOFs de Cobalto (II), Ferro (II) e Crômio (II) com os ligandos 1,4 – Bis(4'-Pirazolilo)Benzeno e  $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2](\text{COO})_3$**

<b>Volume [<math>\text{\AA}^3</math>]</b>	424.5(3)
<b>Z</b>	2
<b>Calculated density [<math>\text{g.cm}^{-3}</math>]</b>	1.862
<b>Absorption coefficient [<math>\text{mm}^{-1}</math>]</b>	2.020
<b>F(000)</b>	242
<b>Crystal size [mm]</b>	0.10 x 0.10 x 0.10
<b><math>\theta</math> range for data collection [<math>^\circ</math>]</b>	3.42 to 25.36
<b>Index ranges</b>	$-9 \leq h \leq 8$ , $-10 \leq k \leq 8$ , $-10 \leq l \leq 10$
<b>Reflections collected / unique</b>	2408 / 262 [R(int) = 0.0320]
<b>Completeness to <math>q = 25.36</math></b>	97.8%
<b>Max. and min. transmission</b>	0.8235 and 0.8235
<b>Data / restraints / parameters</b>	262 / 0 / 31
<b>Goodness-of-fit on <math>F^2</math></b>	1.315
<b>Final R indices [<math>I &gt; 2s(I)</math>]</b>	$R_1 = 0.0359$ , $R_2 = 0.0831$
<b>R indices (all data)</b>	$R_1 = 0.0384$ , $R_2 = 0.0837$
<b>Largest diff. peak and hole [<math>\text{e}\text{\AA}^{-3}</math>]</b>	0.358 and -0.351

Na análise da difracção de raio – X do composto **(5)**, verifica-se que a rede é construída por íons de Cobalto que se distribuem em paralelo em cadeias infinitas unidimensionais e que,

**Capítulo 3 – MOFs de Cobalto (II), Ferro (II) e Crômio (II) com os ligandos 1,4 – Bis(4'-Pirazolilo)Benzeno e  $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2](\text{COO})_3$**

cada íon de Cobalto possui uma coordenação tetraédrica com os átomos de Azoto provenientes do ligando BPB<sup>2-</sup>.

### 3. Conclusão dos Resultados

O objectivo desta parte do trabalho prático foi a síntese e caracterização dos compostos **(5)**  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{BPB}).3\text{DMF}]$ , **(6)**  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{BPB}).3\text{DMF}]$ , **(7)**  $[\text{Cr}^{\text{II}}(\text{BPB}).3\text{DMF}]$ , **(8)**  $\text{Co}[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2](\text{COO})_3$  e **(9)**  $\text{Fe}[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2](\text{COO})_3$ .

O primeiro grande desafio do procedimento experimental prendeu-se com a síntese do ligando  $\text{H}_2\text{BPB}$ . Numa primeira instância, foi gerado composto de consistência caramelizada, que tornou o seu manuseamento, um desafio. Assim, tal como foi explícito anteriormente, realizaram-se várias dissoluções do composto em solventes comuns, com manipulação da temperatura, de forma a possibilitar o seu manuseamento.

Uma vez conseguida a consistência de pó desejada, seguiu-se para a purificação do composto, de forma a retirar todas as impurezas presentes pois o rendimento obtido, foi bastante superior ao expectável. No entanto, a purificação levou a que o composto adquirisse novamente a consistência inicial, tornando o processo de purificação desafiante. Foi necessário recorrer a algumas técnicas para que o composto adquirisse novamente a consistência de pó, nomeadamente, a técnica de “congelamento/ descongelamento” na linha de vácuo e de azoto.

Desta forma obteve-se uma pequena quantidade de composto, suficiente para a síntese dos compostos supracitados.

Apenas o composto **(5)** gerou cristais únicos, passíveis de serem caracterizados por Difracção de Raio – X de cristal único. Os restantes compostos geraram igualmente cristais, conforme o que já foi descrito no procedimento experimental, no entanto, estes não foram passíveis de ser caracterizados pela sua fraca “qualidade”.

A síntese dos compostos com o ligando de  $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2](\text{COO})_3$  foi efectuada de forma a simplificar o processo de síntese do ligando e, desta forma, minimizar o tempo de síntese dos compostos.

Infelizmente, a síntese dos compostos com este ligando não gerou qualquer cristal nem tão pouco, quantidade suficiente de produto passível de ser caracterizado. O facto do ferro, por exemplo, oxidar muito rapidamente no processo de síntese, fez com que este não se tornasse num metal viável do ponto de vista de síntese, a menos que esta fosse efectuada num ambiente inerte. Não foi experimentada a síntese nestas condições, uma vez que o tempo no qual decorreu o processo experimental, não foi o suficiente.

Assim, verifica-se a formação de um MOF, com características um pouco diferentes do que já foi obtido na literatura (Figura 43).

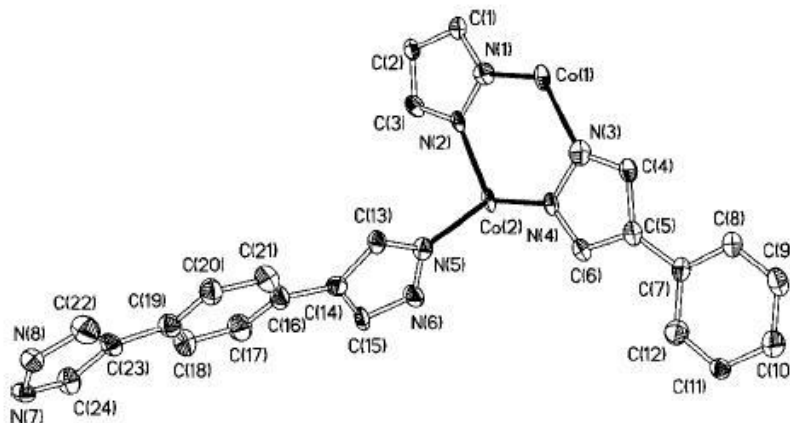
**Capítulo 3 – MOFs de Cobalto (II), Ferro (II) e Crômio (II) com os ligandos 1,4 – Bis(4'-Pirazolilo)Benzeno e  $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2](\text{COO})_3$** 

Figura 43 - Estrutura em empacotamento do composto (5), em conformidade com o que existe na literatura. Os prótons das moléculas de DMF foram omitidos para uma melhor clareza na interpretação da estrutura. [13]

Assim, apesar da formação do MOF para o composto **(5)**, destacam-se sobretudo, as dificuldades existentes, mais uma vez, na síntese dos compostos.

O facto do ligando  $\text{H}_2\text{BPB}$  ter sido submetido a tantas dissoluções em tantos solventes diferentes, pode ter interferido em larga escala no produto final, pois este pode conter impurezas que afectam a estrutura final do composto.

O facto de não se terem formado cristais únicos, viáveis para caracterização, também teve consequência na caracterização. Nenhum dos compostos, além do **(5)**, gerou cristais únicos o que, mais uma vez, demonstra a dificuldade que pode existir em obter resultados neste tipo de síntese organometálica.

De uma forma geral e, apesar da síntese destes compostos ter sido problemática por uma série de factores já supracitados, o facto de se ter formado um MOF do composto **(5)**, veio exemplificar mais uma vez, a complexidade associada a este tipo de estruturas.

**Capítulo 3 – MOFs de Cobalto (II), Ferro (II) e Crômio (II) com os ligandos 1,4 – Bis(4'-Pirazolilo)Benzeno e  $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2](\text{COO})_3$**

## CAPÍTULO 4

---

### **Conclusões gerais e Perspectivas de trabalho Futuro**

A presente Dissertação teve como objetivo, a síntese de MOFs, recorrendo à utilização de ligandos com diferentes propriedades, de forma a observar-se compostos com diferentes características estruturais.

Efectuando uma análise geral, verifica-se que, apesar do processo de síntese não aparentar ser complexo, ou seja, todas as reacções decorrem apenas com um pequeno aumento da temperatura, e sem variação de pressão, geralmente, esta divide-se em bastantes etapas tornando o processo bastante moroso.

Inicialmente, um dos estimuladores ao estudo destes compostos, foi de facto, as sínteses aparentemente simples, que “prometiam” a formação de compostos fabulosos, distribuídos em redes tridimensionais.

Os compostos sintetizados no Capítulo 2, foram compostos submetidos a um processo de síntese simples, apesar de bastante moroso.

Um dos grandes desafios a nível da síntese prendeu-se sem dúvida, com a formação do ligando  $H_2BPB$ , exemplificada no Capítulo 3. Este ligando, sendo um composto poliazaheterocíclico amplamente utilizado na síntese de MOF's devido às suas propriedades estruturais, viria a tornar-se um dos mais desafiantes em todo o trabalho experimental.

Isto prende-se com o facto de, após as várias sínteses efectuadas, o composto resultante adquirir sistematicamente, uma consistência “caramelizada”, que quase impossibilitou o seu manuseamento. Só recorrendo a um variado número de técnicas, como a dissolução do composto numa série de compostos orgânicos, a técnica de congelação/ descongelação em vácuo/ azoto, foi possível obter a consistência desejada. No entanto, este processo origina perdas elevadas de composto, bem como, aumenta a probabilidade de existirem impurezas no composto final.

Uma vez que a obtenção de cristais únicos é um dos principais objectivos deste tipo de compostos, pois só a análise de Raios-X de cristal único, possibilita uma interpretação profunda das características estruturais, também este factor poderá tornar-se um desafio na análise dos produtos obtidos.

Os compostos sintetizados no Capítulo 2 originaram um produto final de cor branca, com a consistência de um pó amorfo. A análise de Raios-X de pós foi aplicada, no entanto, por não existir na base de dados do sistema, compostos passíveis de serem comparáveis com os compostos obtidos, por forma a obterem-se os difractogramas, foi necessário “forçar” a formação de cristais únicos por forma a ter uma base de comparação passível de ser comparável no sistema.

Uma vez que os cristais únicos foram obtidos dos produtos de filtração, não é possível confirmar que se trata de facto, do composto final obtido face aos resultados obtidos na

caracterização de Raios-X de cristal único apesar de, estruturalmente, o composto **(1)** obtido na segunda síntese, produzir valores semelhantes aos da literatura.

Assim, ficaram em aberto alguns pontos que deverão ser tidos em conta em futuros trabalhos experimentais na área dos MOFs.

A síntese dos compostos descritos no Capítulo 2 poderá ser efectuada recorrendo à 4, 4' – bipyridina, ao invés da 2,2' – bipyridina. A coordenação deste composto permite a formação de compostos mais estáveis, com uma estrutura mais rígida, e aumenta a probabilidade de formação de redes em 3D, precisamente devido às posições de coordenação das piridinas ao anel benzénico.

Em futuras sínteses, deverão ser aumentados as quantidades de reagentes utilizados.

Como se verificou, a estequiometria utilizada nas sínteses descritas, produziu pequenas quantidades de composto e, dadas as posteriores técnicas de caracterização, poderão tornar-se insuficientes, levando à necessidade de realização de uma nova síntese. Apesar da realização de uma nova síntese ser geralmente necessária, para que se optimizem parâmetros da reacção e da caracterização, o facto de se produzir uma maior quantidade de produto, possibilita a que as técnicas de caracterização possam ser mais exploradas.

A utilização de ligandos com sínteses simples, efectuadas em poucos passos.

A síntese dos compostos de Ferro e Cobalto, (8) e (9) respectivamente, descrita no ponto 3 do Capítulo 3, não produziu os resultados expectáveis. Apesar disso, este ligando deveria ser uma aposta na síntese de compostos recorrendo à utilização de outros metais.

O Cobre e o Cádmio, utilizados no Capítulo 2, poderiam ser utilizados para a síntese com este ligando.

Este ligando é sintetizado em poucos passos, e já produziu na literatura, resultados fidedignos que comprovam que este pode ser uma hipótese na síntese de MOFs. [13]

Tendo em conta o que foi discutido, sem dúvida que as considerações a serem tomadas na optimização dos processos de síntese e caracterização descritos são: A utilização de ligandos mais rígidos, bem como ligandos cujo processo de síntese é efectuado em poucos passos; e o aumento da quantidade de reagentes utilizados, uma vez que são produzidas maiores quantidades de produto final, que permitem a exploração de variadas técnicas de caracterização.

Indo para além do trabalho efectuado na presente Dissertação, uma das áreas onde os MOFs têm adquirido alguma relevância, é na área da absorção gasosa.

Sendo os MOFs compostos cuja manipulação dos poros é relativamente fácil de obter, simplesmente controlando a arquitectura do ligando; bem como, tratando-se de compostos que



produzem uma área de superfície específica bastante elevada, conforme o que já foi descrito na literatura [9]; estes tornam-se compostos desafiantes para a armazenagem de gases como o hidrogénio e metano, bem como, para a captação de dióxido de carbono.

Tendo em consideração a emergente necessidade de recorrer a alternativas energéticas limpas, minimizando a pegada ecológica produzida, as propriedades de absorção evidenciadas nos MOFs devido às suas características estruturais exploradas, faz com que estes sejam uma alternativa viável na contribuição para a indústria energética.

Em trabalhos futuros, penso que as aplicações dos MOFs para a indústria energética poderiam vir a ser explorados, dada a relevância que o tema tem nos dias de hoje, e dada a sensibilização que a sociedade tem vindo a ter, na utilização de energias mais limpas, que minimizam os efeitos negativos da poluição no nosso Planeta Terra.

## CAPÍTULO 5

---

### Bibliografia

**Capítulo 5 – Bibliografia**

- [1] Ribeiro, F.R. and J.L. Figueiredo, *Catalise Heterogénea*. 2ª edição ed. 2007, Lisboa Fundação Calouste Gulbenkian. Capítulo 3: p. 151 – 154.
- [2] Cejka J., Bekkum H.v., Corma A., Schuth F., *Introduction to zeolite science and practice, 3rd revised edition, Studies in Surface science and catalysis*; Elsevier, vol. 168 Chapter 10, p. 327 – 328.
- [3] Cejka J., Bekkum H.v., Corma A., Schuth F., *Introduction to zeolite science and practice, 3rd revised edition, Studies in Surface science and catalysis*; Elsevier, vol. 168 Chapter 10, p. 329.
- [4] Cejka J., Bekkum H.v., Corma A., Schuth F., *Introduction to zeolite science and practice, 3rd revised edition, Studies in Surface science and catalysis*. Elsevier, vol. 168 Chapter 10, p. 331 - 333.
- [5] A. Corma, H. Garcia, F. X. Liabrés i Xamena, *Engineering Metal Organic Frameworks for Heterogeneous Catalysis*. Instituto de Tecnologia Química, Universidad Politécnica de Valencia, Spain, 2009.
- [6] James S. L., *Metal Organic Frameworks*. School of Chemistry, David Keir Building, Queen's University Belfast, Belfast, UK, 27<sup>th</sup> June 2003.
- [7] Cejka J., Bekkum H.v., Corma A., Schuth F., *Introduction to zeolite science and practice, 3rd revised edition, Studies in Surface science and catalysis*. Elsevier, vol. 168 Chapter 10, p. 337 - 345.
- [8] Bao-Hui Ye, Ming-Liang Tong, Xiao-Ming Chen, *Metal-organic molecular architectures with 2,2'-bipyridil-like and carboxylate ligands*, School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-University, Guangzhou, China, 22 September 2004.
- [9] Shengqian Ma, Hong – Cai Zhou, *Gas storage in porous metal – organic frameworks for clean energy applications*. Cambrige , UK, 2 November 2009.
- [10] Rishikesh Prajapati, Lallan Mishra, Keisaku Kimura, Pallepogu Raghvaiah, *Metal – organic frameworks (MOFs) constructed from ZnII/ CdII – 2,2' - bipyridines and polycarboxylic acids: Synthesis, characterization and microstructural studies*. Department of Chemistry, Banaras Hindu University, India; School of Material Science, Japan; National Single Crystal X – ray diffractometer facility, University of Hyderabad, India; 2009.
- [11] A. Thirumurugan, C. N. R. Rao, *1,2 - , 1,3 – and 1,4 – Benzenedicarboxylates of Cd and Zn of different dimensionalities: Process of formation of the three-dimensional structure*. Chemistry

**Capítulo 5 – Bibliografia**

and Physics Materials Unit, Jawahardal Nehru Centre for Advanced Scientific Research, Jakkur P.O., Bangalore, India, 15<sup>th</sup> June 2005.

[12] J. C. Yao, W. Huang, B. Li, S. –H. Gou, Y. Xu. *Inorganic Chemistry Commum.* 5 (2002) 711.

[13] Lu Y., Tonigold M., Bredenkotter B., Volkmer D., Hitzberg J., Langstein G., *A Cobalt(II) – containing Metal – Organic Framework Showing Catalytic Activity in Oxidation Reactions*. Ulm University, Institute of Inorganic Chemistry II, Materials and Catalysis; Bayer MaterialScience; July 2008.

[14] Masciocchi, M.; Ardizzoia, G.; Brenna, S.; LaMonica, G.; Maspero, A.; Galli, S.; Sironi, A., *One – Dimensional Polymers Containing Strictly Collinear Metal Ions: Synthesis and XRPD Characterization os Homoleptic Binary Metal Pyrazolates*. Milão, Itália, 25 Junho 2002.

[15] <http://sellerink.com.br/blog/tag/isaac-newton/>, consultado em Junho de 2012.

[16] Ribeiro, F.R. and J.L. Figueiredo, *Catalise Heterogénea*. 2ª edição ed. 2007, Lisboa Fundação Calouste Gulbenkian. Capítulo 4: p. 175 – 176.

[17] [http://www.profpc.com.br/Os\\_segredos\\_da\\_mumifica%C3%A7%C3%A3o.htm](http://www.profpc.com.br/Os_segredos_da_mumifica%C3%A7%C3%A3o.htm), consultado em Julho de 2012.

[18] G. M. Sheldrick, *SADABS, Program for Empirical Absorption Correction*. University of Göttingen, Göttingen, Germany, **1996**.

[19] [M. C. Burla](#), [R. Caliendo](#), [M. Camalli](#), [B. Carrozzini](#), [G. L. Cascarano](#), [L. De Caro](#), [C. Giacovazzo](#), [G. Polidori](#), [R. Spagna](#), *J. Appl. Crystallogr.* **2005**, 38, 381

[20] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97*, Program Crystal Structure Refinement. University of Göttingen, Germany, **1997**

[21] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 837

[22] a) P. van der Sluis, A. L. Spek, *Acta Cryst. A* **46**, **1990**, 194 b) A. L. Spek, *J. Appl. Cryst.*, **2003**, 7

[23] G. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **64**, **2008**, 112

[24] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, 30, 565

**Capítulo 5 – Bibliografia**

- [25] Sutapa S., Samiran M., Parimal K., Manas K. S., Kruger C., Bruckmann J. , *Syntesis, characterization and strutural studies of mono- and polynuclear complexes of zinc (II) with 1,10 – phenanthroline, 2,2' - bipyridine and 4,4' - bipyridine*. Max Plack Institut fur Kohlenforschung, Germany, 1996.
- [26] Wang X., Gan L., Zhang S., Gao S., *Perovskite – like Metal Formates with weak Ferromagnetism and as Precursors to Amorphous Materials*; State Key Laboratory of rare Earth materials chemistry and applications; Laboratory on Rare Earth materials and Bioinorganic chemistry, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing, China. February 2004.
- [27] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, 30, 565

